Р. А. ЛИДИН, В. А. МОЛОЧКО

Химия для абитуриентов

От средней школы к вузу



НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ БИБЛИОТЕКА ШКОЛЬНИКА

НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ БИБЛИОТЕКА ШКОЛЬНИКА

Р.А.ЛИДИН, В.А.МОЛОЧКО

Химия для абитуриентов

От средней школы к вузу



МОСКВА
„ХИМИЯ"
1994

ББК 24.1
Л 55
УДК 541

Под редакцией проф. Р.А. ЛИДИНА

Р.А. Лидин, В.А. Молочко

Л 55 Химия для абитуриентов. От средней школы к вузу. – М.: Химия, 1994. – 256 с.: ил. (Научно-популярная библиотека школьника).

ISBN 5–7245–0863–Х.

В краткой, информативной и доходчивой форме в соответствии с программой вступительных экзаменов для поступающих в вузы изложены современные основы общей, неорганической и органической химии. Пособие снабжено вопросами и упражнениями. Рассмотрены решения типовых задач, приведены задачи для самостоятельного решения с ответами.

Для абитуриентов, слушателей подготовительных отделений, учащихся техникумов, учителей, преподавателей химии.

Л $\frac{1701000000-053}{050(01)-94}$ КБ–49–31–92 ББК 24.1

ISBN 5–7245–0863–Х

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее пособие предназначено для абитуриентов, которые будут держать экзамен по химии (устный или письменный) при поступлении в вузы.

Теоретический материал, охватывающий всю программу вступительного экзамена по химии, разбит на 27 разделов. Изложение учебного и справочного материала систематизировано с учетом того, что читатель уже владеет школьными знаниями по химии и ему лишь не хватает обобщенного (системного) взгляда как на весь предмет, так и на его отдельные аспекты. Этим данное пособие отличается от школьного учебника по химии.

Каждый раздел открывается программой (кратким содержанием), а заканчивается упражнениями, т.е. набором вопросов, позволяющих проверить усвоение материала. Тем самым читателю прививается навык самостоятельной работы с химической литературой и умение ориентироваться в незнакомой ситуации.

В данном пособии существенное внимание уделено расчетным химическим задачам (раздел Г). При их решении авторы рекомендуют пользоваться математическим методом, подробно рассмотренным на примере типовых задач. Это, конечно, не исключает решения тех же задач методом пропорций, но он требует больше времени для подготовки ответа и поэтому неудобен при сдаче экзамена (особенно письменного). К задачам для самостоятельного решения даны ответы.

В конце пособия приведены приложения, которые необходимы при ответах на вопросы и для решения задач. Все определения физико-химических величин и химическая номенклатура соответствуют требованиям Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК).

Авторы надеются, что это пособие окажется полезным руководством для абитуриентов и слушателей различных химических школ и классов, а также своеобразным справочником для школьников и учителей химии.

При создании пособия авторы использовали свой многолетний педагогический опыт работы со студентами I курса вузов, абитуриентами и слушателями химической школы, опыт составления заданий и проведения вступительных экзаменов в вуз.

Все замечания и предложения будут приняты с благодарностью.

А. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ

Предмет и задачи химии. Явления химические и физические. Химические и физические свойства веществ. Химические реакции.

Атомно-молекулярное учение в химии. Атомы. Химические элементы, их наимснования и символы. Молекулы, их формулы.

Абсолютные массы атомов и молекул. Атомная единица массы. Относительная атомная масса. Относительная молекулярная масса и ее расчет.

Количество вещества и его расчет. Моль – единица количества вещества. Число Авогадро. Молярная масса и ее расчет.

Простые и сложные вещества. Аллотропия простых веществ.

Химия – это иаука о веществах, их свойствах и превращениях.

Химические формы существования материальных объектов называются *веществами*, а превращения одних веществ в другие – *химическими реакциями.* Следует отличать химические явления (т. е. химические реакции) от физических процессов; например, сгорание угля и переход его в углекислый газ – это химическая реакция, а плавление льда и переход его в воду – физический процесс.

Каждое вещество обладает определенным набором *химических свойств*. Они определяются участием вещества в химических реакциях.

От химических свойств следует отличать *физические свойства* веществ: температуры плавления и кипения, плотность, цвет, вязкость, летучесть и др., а также *агрегатные состояния* веществ: газообразное, жидкое и твердое [обозначения (г), (ж) и (т)].

Химические свойства вещества не зависят от агрсгатного состояния, а физические свойства зависят. Так, сера в любом агрегатном состоянии при сгорании образует сернистый газ, т. е. проявляет одно и то же химическое свойство, но физические свойства серы в разных агрегатных состояниях весьма различны; например, плотность твердой серы равна 2,1 г/см^3, жидкой серы 1,8 г/см^3 и газообразной серы 0,004 г/см^3.

Все химические вещества состоят из частиц; простые частицы называются атомами, а сложные – молекулами.

Атом – это наименьшая химическая частица вещества. При разрушении атом распадается на более мелкие («элементарные») физические частицы, из которых и построены любые атомы, но число этих частиц у разных атомов различное. Физические частицы – это *электрон* e^-, *протон* p^+ и *нейтрон* n^0. Любой атом – электронейтральная химическая частица: его *ядро* включает некоторое число протонов и нейтронов (заряжено положительно), а на периферии атома – в *электронной оболочке* находится некоторое число электронов, обязательно равное числу протонов в ядре. Так, разные атомы могут содержать:

	I атом	II атом	III атом
в ядре	$1p^+$	$1p^+$, $1n^0$	$3p^+$, $4n^0$
в оболочке	$1e^-$	$1e^-$	$3e^-$

Определенный вид атомов называется *химическим элементом*. Каждый элемент имеет свое *название* и свой *символ*, например, элементы *азот* N, *железо* Fe, *золото* Au и т. д.

Все атомы каждого элемента имеют одно и то же число протонов в ядре (и число электронов в оболочке). Так, элемент *водород* H имеет атомы, в ядре которых находится $1p^+$ и на периферии $1e^-$; элемент *кислород* O отвечает атомам, в ядре которых находится $8p^+$ и в оболочке $8e^-$; элемент *алюминий* Al – $13p^+$ в ядре и $13e^-$ в оболочке.

Наименования и символы элементов – основная «азбука» химика. Поэтому необходимо выучить наименования элементов и запомнить их химические символы, в первую очередь те, которые приведены в данном списке:

Азот N, алюминий Al, барий Ba, бериллий Be, бор B, бром Br, водород H, галлий Ga, германий Ge, железо Fe, золото Au, иод I, кадмий Cd, калий K, кальций Ca, кислород O, кремний Si, литий Li, магний Mg, марганец Mn, медь Cu, мышьяк As, натрий Na, олово Sn, ртуть Hg, рубидий Rb, свинец Pb, селен Se, сера S, серебро Ag, стронций Sr, теллур Te, углерод C, фосфор P, фтор F, хлор Cl, хром Cr, цезий Cs, цинк Zn.

Молекулы – это наименьшие частицы вещества, сохраняющие его химические свойства. Все молекулы построены из атомов, а поэтому также электронейтральны. Состав молекулы передается *химической формулой*, включающей символы элементов, ее образующих (качественный состав молекулы), и нижние числовые индексы, показывающие число атомов данного элемента в конкретной молекуле (количественный состав молекулы). Так, формула моле-

кулы *воды*, состоящей из двух атомов водорода Н и одного атома кислорода О, записывается H_2O. Другие примеры:

Пероксид водорода H_2O_2 – 2 атома Н и 2 атома О
Трихлорид фосфора PCl_3 – 1 атом Р и 3 атома Cl
Пентахлорид фосфора PCl_5 – 1 атом Р и 5 атомов Cl

Молекулы могут содержать атомы только одного элемента, например, молекула *азота* N_2 содержит 2 атома азота N, а молекула *белого фосфора* P_4 – 4 атома фосфора Р; такие вещества называют *простыми веществами*.

Вещества, молекулы которых включают атомы разных элементов, называют *сложными веществами*, например, *диоксид серы* SO_2, *серная кислота* H_2SO_4, *метан* CH_4, *этанол* C_2H_5OH, *сахароза* $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Вещества, обладающие ионным строением, не содержат электронейтральных молекул, их состав передается условными «молекулярными» формулами; так, гидроксид лития состоит из катионов Li^+ и анионов OH^- в соотношении 1:1 (молекулярная формула LiOH). Другие примеры:

Вещество	Соотношение ионов	Молекулярная формула
Хлорид бария	$1Ba^{2+}:2Cl^-$	$BaCl_2$
Сульфат аммония	$2NH_4^+:1SO_4^{2-}$	$(NH_4)_2SO_4$
Ортофосфат кальция	$3Ca^{2+}:2PO_4^{3-}$	$Ca_3(PO_4)_2$

Атомы элементов и молекулы веществ характеризуются определенной физической (абсолютной) *массой m*; например, масса атома водорода Н составляет $1{,}67 \cdot 10^{-24}$ г, масса молекулы P_4 $2{,}06 \cdot 10^{-22}$ г, масса молекулы H_2O $2{,}99 \cdot 10^{-23}$ г, масса молекулы H_2SO_4 $1{,}63 \cdot 10^{-22}$ г. Абсолютные массы атомов элементов и молекул веществ чрезвычайно малы, и пользоваться такими значениями неудобно. Поэтому введено понятие об относительной массе атомов и молекул.

Относительная атомная масса элемента В (обозначение A_{rB}) – это отношение абсолютной массы атома этого элемента $m_{ат.В}$ к атомной единице массы *u*:

$A_{rB} = m_{ат.В}/u$.

Атомная единица массы равна $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ г и представляет собой 1/12 часть массы атома углерода-12 ^{12}C (т.е. атома изотопа углерода, в ядре которого $6p^+$ и $6n^0$, а в оболочке $6e^-$).

Относительные атомные массы элементов – безразмерные физические величины, их значения указаны в Периодической

системе элементов, например:

$A_{rH} = 1,007825035$ $A_{rO} = 15,9994$ $A_{rNa} = 22,989768$
$A_{rN} = 14,00674$ $A_{rF} = 18,998403$ $A_{rP} = 30,973762$

В дальнейшем при решении задач можно пользоваться округленными значениями A_r (см. Приложение 1), например:

$A_{rH} = 1$ $A_{rO} = 16$ $A_{rNa} = 23$
$A_{rN} = 14$ $A_{rF} = 19$ $A_{rP} = 31$

Относительные атомные массы элементов, как и другие физические характеристики, запоминать не следует.

Если для некоторой молекулы известен ее качественный и количественный состав (т.е. ее химическая формула), то легко можно вычислить *относительную молекулярную массу* M_r вещества, например:

$M_{rH_2} = 2A_{rH} = 2 \cdot 1 = 2$
$M_{rN_2} = 2A_{rN} = 2 \cdot 14 = 28$
$M_{rH_2O} = 2A_{rH} + A_{rO} = (2 \cdot 1) + (1 \cdot 16) = 18$
$M_{rPCl_3} = A_{rP} + 3A_{rCl} = 31 + (3 \cdot 35,5) = 137,5$

Атомы и молекулы – частицы чрезвычайно малые, поэтому порции веществ, которые берутся для химических реакций, характеризуются другими физическими величинами, отвечающими большому числу частиц.

Установлено, что 12 г углерода содержат $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов C ($A_r = 12$), 28 г азота N_2 содержат то же число молекул N_2 ($M_r = 28$), 18 г H_2O – то же число молекул H_2O ($M_r = 18$) и т.д. *Количество вещества* B (углерод C, азот N_2, вода H_2O), содержащее $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц и обозначаемое n_B, составляет 1 моль:

$n_C = n_{N_2} = n_{H_2O} = n_B = 1$ моль.

Порция вещества, например воды, массой 36 г будет содержать удвоенное число молекул, т.е. 2 $(6,02 \cdot 10^{23})$, массой 45 г – 2,5 $(6,02 \cdot 10^{23})$ молекул, массой 1,8 г – 0,1 $(6,02 \cdot 10^{23})$ молекул. Другими словами, количество воды равно в этих порциях 2 моль, 2,5 моль и 0,1 моль.

Таким образом, **количество вещества – это физическая величина, прямо пропорциональная числу частиц, составляющих данное вещество и входящих во взятую порцию этого вещества**.

Если вещество построено из атомов (чаще говорят – из одноатомных молекул, например, углерод C), то счет

ведут на атомы, а если вещество молекулярное – то на молекулы (N_2, H_2O).

Единица количества вещества – *моль* отвечает такому количеству вещества, которое содержит $6{,}02 \cdot 10^{23}$ частиц этого вещества.

Число частиц $6{,}02 \cdot 10^{23}$ называется *числом Авогадро*. Если числу Авогадро приписать единицу $моль^{-1}$, то получится физическая константа – *постоянная Авогадро* (обозначение N_A):

$$N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}\ моль^{-1}.$$

Число Авогадро необходимо запомнить.

Определить количество вещества B во взятой порции – это значит установить, во сколько раз число частиц в данной порции N_B отличается от числа Авогадро:

$$n_B = N_B/N_A. \qquad (1)$$

Например, порции воды, содержащие $1{,}505 \cdot 10^{24}$ и $6{,}02 \cdot 10^{22}$ молекул воды, отвечают следующим количествам этого вещества:

$$n_{H_2O} = \frac{1{,}505 \cdot 10^{24}}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 2{,}5\ моль,$$

$$n_{H_2O} = \frac{6{,}02 \cdot 10^{22}}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 0{,}1\ моль.$$

Количество вещества 1 моль, т.е. порция обязательно содержащая $6{,}02 \cdot 10^{23}$ частиц, обладает массой, характерной именно для данного вещества. Так, 1 моль углерода отвечает массе 12 г, 1 моль воды H_2O – массе 18 г. Эту характеристику вещества – массу одного моля данного вещества – называют молярной массой и обозначают M. Очевидно, что если порция вещества будет 2 моль, то масса этой порции окажется в 2 раза больше значения M для данного вещества.

Молярная масса вещества B – это отношение массы данной порции вещества m_B к количеству вещества n_B в этой порции:

$$M_B = m_B/n_B. \qquad (2)$$

Единица молярной массы – г/моль. Примеры:

$M_C = 12$ г/моль, $M_{H_2O} = 18$ г/моль, $M_{PCl_3} = 137{,}5$ г/моль.

Отметим тот важный факт, что молярная масса данного вещества M всегда ч и с л е н н о р а в н а его относительной

молекулярной массе M_r. Другими словами, для расчета M надо вычислить значение M_r данного вещества по Периодической системе и приписать ему единицу г/моль.

Абсолютная масса молекулы вещества В может быть рассчитана по уравнению:

$$m_{мол.B} = M_B/N_A \quad (3)$$

Так, масса одной молекулы азота N_2 равна:

$$m_{мол.N_2} = 28/6{,}02 \cdot 10^{23} = 4{,}65 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

В настоящее время известно 110 элементов, а число простых веществ, ими образуемых, около 400. Способность одного элемента существовать в виде различных простых веществ, отличающихся по свойствам, получила название *аллотропии*. Например, элемент кислород О имеет две *аллотропных формы*: *кислород* O_2 и *озон* O_3, отличающиеся числом атомов в их молекулах. Аллотропные формы элемента углерод С – *алмаз* и *графит* – отличаются строением их кристаллов. Существуют и другие причины аллотропии.

Упражнения

1.1. Приведите символы следующих элементов:

а) азот, свинец, бериллий, рубидий, кремний, алюминий, хлор;
б) серебро, литий, стронций, теллур, водород, калий, фтор;
в) марганец, галлий, медь, фосфор, германий, кальций, углерод;
г) мышьяк, золото, олово, хром, ртуть, бром, цинк, магний;
д) цезий, кадмий, селен, барий, железо, бор, натрий, иод.

1.2. Назовите следующие химические элементы:

а) Fe, Na, Cl, B, Cu;
б) Mn, Au, Ag, H, Hg;
в) Te, Be, Ca, Sn, Si;
г) Cr, Cs, Zn, S, Se;
д) N, Cd, Ga, Ge, As;
е) Pb, Rb, Sr, Li, F.

1.3. Пользуясь Периодической системой элементов, рассчитайте относительную молекулярную массу следующих веществ:

а) P_4, CO_2, HNO_3, Na_3PO_4;
б) Se_8, N_2O_5, H_2SO_4, $CaCl_2$;
в) O_3, P_4O_{10}, H_2CO_3, $CuSO_4$;
г) O_2, PCl_5, H_4SiO_4, NH_4Br;
д) B_{12}, Al_2O_3, H_3PO_4, $BaSO_4$;
е) S_8, B_2O_3, $H_4P_2O_7$, $FeCl_3$.

1.4. Укажите, какие из перечисленных веществ являются: а) простыми, б) сложными, в) аллотропными формами: H_2SO_4, S_8, HCl, Fe, HNO_3, Sn(белое), S_6, $BaCl_2$, P_4(белый), NH_3, S_2, PCl_5, PCl_3, P(красный), CO_2, Na, $(NH_4)_2SO_4$, Sn(серое), SO_3, CCl_4, Ca, $Ca_3(PO_4)_2$, Cl_2, $FeCl_3$, C(алмаз), CH_4, C(графит), KOH

2. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ

Закон сохранения массы веществ. Закон постоянства состава веществ. Закон Авогадро и следствия нз него. Молярный объем газа. Относительная плотность газов н определенне молярной массы веществ.

Хнмическне формулы сложных веществ. Молекулярные и ионные соединення. Формульные еднннцы. Молекулярные формулы. Истинные формулы.

Количественный состав сложного вещества. Массовая доля (процентное содержание) элемента. Определеннс молекулярных и нстнных формул веществ.

Стехиометрия – раздел химии, в котором рассматриваются массовые и объемные отношения между реагирующими веществами.

Известно три основных стехиометрических закона.

1) *Закон сохранения массы веществ* (М. В. Ломоносов, 1748–1756 гг.; А.-Л. Лавуазье, 1789 г.):

Масса веществ, вступивших в реакцию (реагентов), равна массе веществ, получившихся в результате реакции (продуктов).

2) *Закон постоянства состава веществ* (Ж.-Л. Пруст, 1799 г.);

Каждое чистое вещество, каким бы способом оно не было получено, всегда имеет один и тот же состав (и свойства).

3) *Закон Авогадро* (А. Авогадро, 1811 г.; С. Канниццаро, 1858 г.):

В равных объемах различных газов при одинаковых температуре и давлении содержится одно и то же число молекул.

Первое следствие из закона Авогадро:

При одинаковых условиях равные количества различных газов занимают равные объемы.

В частности, при *нормальных условиях* (н.у.) – при температуре $T = 273{,}15$ K (0 °C) и давлении $p = 1{,}01325 \cdot 10^5$ Па (1 атм, 760 мм рт. ст.) – любой газ (близкий по свойствам к идеальному газу), количество которого равно 1 моль, занимает объем 22,4 л. Эта физическая постоянная называется молярным объемом газа при нормальных условиях.

Молярный объем V_M газа В при некоторых условиях равен отношению объема порции данного газа V_B при тех же условиях к количеству вещества в этой порции n_B:

$$V_M = V_B/n_B = \text{const при } p, T = \text{const}. \quad (4)$$

Единица молярного объема газа – л/моль; при нормальных условиях $V_M = 22,4$ л/моль. Это значение следует запомнить.

Второе следствие из закона Авогадро:

Молярная масса вещества В в газообразном состоянии равна его удвоенной плотности по водороду, т. е.

$$M_B = M_{H_2} D_{H_2} = 2D_{H_2} \text{ (г/моль)}. \quad (5)$$

Аналогично, с учетом средней молярной массы воздуха $M_{возд} = 29$ г/моль имеем:

$$M_B = M_{возд} D_{возд} = 29 D_{возд} \text{ (г/моль)}. \quad (6)$$

В разд. 1 уже отмечалось, что сложные вещества могут быть молекулярными (т. е. состоять из электронейтральных частиц – молекул) и ионными (т. е. состоять из сочетания противоположно заряженных частиц – ионов).

Химическая формула ионного вещества состоит, таким образом, из двух частей – формул *катиона* (положительного иона) и *аниона* (отрицательного иона), например формула хлорида кальция $CaCl_2$ – это сочетание формул одного катиона Ca^{2+} (катиона кальция) и двух анионов Cl^- (хлорид-ионов). Катионы и анионы могут быть простыми, или одноэлементными (Ca^{2+}, Cl^-), и сложными, или многоэлементными (NH_4^+, CO_3^{2-}), однозарядными (K^+, Br^-) и многозарядными (Fe^{2+}, Cr^{3+}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, SiO_4^{4-}).

Названия распространенных ионов:

Катионы	Анионы
Na^+ – катион натрия	F^- – фторид-ион
K^+ – катион калия	Cl^- – хлорид-ион
Ag^+ – катион серебра(I)	Br^- – бромид-ион
NH_4^+ – катион аммония	I^- – иодид-ион
Mg^{2+} – катион магния	OH^- – гидроксид-ион
Ca^{2+} – катион кальция	NO_2^- – нитрит-ион
Ba^{2+} – катион бария	NO_3^- – нитрат-ион
Pb^{2+} – катион свинца(II)	O^{2-} – оксид-ион
Mn^{2+} – катион марганца(II)	S^{2-} – сульфид-ион
Cu^{2+} – катион меди(II)	SO_3^{2-} – сульфит-ион
Zn^{2+} – катион цинка(II)	SO_4^{2-} – сульфат-ион
Fe^{2+} – катион железа(II)	CO_3^{2-} – карбонат-ион
Fe^{3+} – катион железа(III)	MnO_4^- – перманганат-ион
Cr^{3+} – катион хрома(III)	PO_4^{3-} – ортофосфат-ион
Al^{3+} – катион алюминия	SiO_4^{4-} – ортосиликат-ион

Эти названия необходимо запомнить.

В формулах сложных веществ всегда сначала указывают катионы, а затем анионы, например KCl, $BaSO_4$ и т. д. В названиях сложных веществ, наоборот, сначала указы-

вают анион (его название ставят в именительном падеже), а затем – катион (его название – в родительном падеже):

KCl хлорид калия	$(NH_4)_2SO_4$ – сульфат аммония
$BaSO_4$ сульфат бария	$FePO_4$ – ортофосфат железа(III)
$AgNO_3$ нитрат серебра(I)	$Fe_3(PO_4)_2$ – ортофосфат железа(II)
NaOH – гидроксид натрия	Cr_2O_3 – оксид хрома(III)

Соотношение катионов и анионов в ионных соединениях всегда таково, что выполняется *закон сохранения заряда* (число положительных зарядов равно числу отрицательных зарядов), следовательно, само соединение электронейтрально. Условные нейтральные частицы ионных соединений (иначе – ионных кристаллов) называются *формульными единицами*. Как уже указывалось в разд. 1, их состав также передается молекулярными формулами (KCl, $BaSO_4$), как и состав молекулярных веществ (H_2O, SO_2, PCl_3). Конечно, ионные вещества не содержат в своем составе молекул KCl, $BaSO_4$ и т. п., а только соответствующие катионы (K^+, Ba^{2+}) и анионы (Cl^-, SO_4^{2-}). Таким образом, формульная единица (иначе – условная молекула, структурная единица) – это такая же характеристика ионных соединений, какой является молекула для молекулярных соединений. Вот почему все формулы, отражающие качественный и количественный состав веществ, условно называют *молекулярные формулы*.

Химические формулы молекулярных веществ также можно мысленно разделить на формулы условных катионов и анионов, например PCl_3 – на один условный катион P^{3+} и три условных аниона Cl^-, H_2SO_4 – на два условных катиона H^+ и один условный анион SO_4^{2-}. Термин «условный» означает, что в молекулярных веществах указанных ионов в реальности нет (вещества состоят из молекул PCl_3, H_2SO_4), чем они и отличаются от ионных веществ. Отметим, что некоторые ионы могут быть как реальными, так и условными в зависимости от типа соединения (ионное, молекулярное), например анионы Cl^- и SO_4^{2-}.

В двухэлементных веществах с молекулярным или ионным строением абсолютные значения зарядов ионов отвечают *стехиометрической валентности* атомов, например, для Na_2O – Na^I и O^{II}, для PCl_3 – P^{III} и Cl^I. Одновременно знак и значение зарядов ионов отвечают соответствующим (положительным или отрицательным) *степеням окисления* элементов, например:

$H_2^{+I}O^{-II}$	$P^{+III}Cl_3^{-I}$	$Fe^{+II}Cl_2^{-I}$
$H_2^{+I}O_2^{-I}$	$P^{+V}Cl_5^{-I}$	$Fe^{+III}Cl_3^{-I}$

Следует запомнить, что заряд ионов обозначается арабской цифрой с последующим знаком (Fe^{2+}, P^{3+}, S^{2-}), степень окисления элемента – римской цифрой с предшествующим знаком, причем знак «плюс» обычно опускается, но подразумевается (Fe^{+II} или Fe^{II}, P^{+III} или P^{III}, но S^{-II}).

Названия молекулярных двухэлементных веществ строятся из двух слов – наименования условного аниона (в именительном падеже) и наименования условного катиона (в родительном падеже), при этом либо указывают соотношение катионов и анионов с помощью числовых приставок (1 – моно, 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса), либо – степень окисления катиона (степень окисления аниона считается известной).

Примеры:

CO – монооксид углерода, или оксид углерода(II)
CO_2 – диоксид углерода, или оксид углерода(IV)
PCl_3 – трихлорид фосфора, или хлорид фосфора(III)
PCl_5 – пентахлорид фосфора, или хлорид фосфора(V).

Некоторые вещества в жидком и газообразном состояниях могут образовывать *ассоциаты* молекул – реальные частицы вещества в конкретных физических условиях, например, оксид фосфора(V) P_2O_5 может существовать в виде $(P_2O_5)_2$, или P_4O_{10}, хлорид железа(III) $FeCl_3$ – в виде $(FeCl_3)_2$, или Fe_2Cl_6, и т. п. В таком случае формулы P_2O_5 и $FeCl_3$ – молекулярные формулы, а формулы P_4O_{10} и Fe_2Cl_6 – истинные формулы ассоциатов молекул данных веществ.

Для любого сложного вещества, находится ли оно в мономолекулярном или ассоциированном виде, можно определить количественный состав, т. е. содержание отдельных элементов, входящих в это вещество. Количественный состав сложного вещества, с одной стороны, передается отношением числа атомов элементов в молекуле (например, 1 Fe:3 Cl для $FeCl_3$ и Fe_2Cl_6), а с другой стороны, *массовой долей элемента* Э в этом веществе ($w_Э$) – **отношением массы данного элемента Э ($m_Э$) во взятой порции вещества к массе этой порции ($m_{вещ}$):**

$$w_Э = m_Э/m_{вещ}. \qquad (7)$$

Массовая доля элемента в сложном веществе – безразмерная величина, она всегда меньше единицы ($w_Э < 1$).

Очевидно, что **сумма массовых долей всех элементов, входящих в данное вещество, равна единице**; так, для двухэлементного вещества $A_x B_y$ имеем:

$$w_A + w_B = 1. \quad (8)$$

Например, для воды H_2O $w_H = 0{,}11$ и $w_O = 0{,}89$, откуда $w_H + w_O = 0{,}11 + 0{,}89 = 1$.

Обычно для расчета $w_Э$ по уравнению (7) порцию вещества берут равной молярной массе этого вещества, тогда масса данного элемента в этой порции будет равна его молярной массе (т. е. его относительной атомной массе, выраженной в г/моль), умноженной на число атомов данного элемента в молекуле. Так, для вещества $A_x B_y$ имеем:

$$w_A = \frac{m_A}{m_{вещ}} = \frac{xM_A}{M_{вещ}} \quad и \quad w_B = \frac{m_B}{m_{вещ}} = \frac{yM_B}{M_{вещ}}. \quad (9)$$

Чаще массовую долю элемента в веществе выражают не в долях единицы, а в процентах:

$$w_Э\% = 100\ w_Э. \quad (10)$$

Очевидно, что для двухэлементного вещества $A_x B_y$:

$$w_A\% + w_B\% = 100\%. \quad (11)$$

Иногда в сложных веществах рассчитывают массовую долю не отдельных элементов, а их комбинаций (соединений между элементами), хотя эти комбинации в веществе реально могут и не содержаться. Так, ортофосфорную кислоту H_3PO_4 условно можно представить как $P_2O_5 \cdot 3H_2O$, или $(P_2O_5)_1(H_2O)_3$, и по уравнению (9) определить массовую долю каждой комбинации ($w_{P_2O_5}$, w_{H_2O}). В данном случае они равны:

$$w_{P_2O_5} = \frac{1 \cdot M_{P_2O_5}}{2M_{H_3PO_4}} = \frac{1 \cdot 142}{2 \cdot 98} = 0{,}725,$$

$$w_{H_2O} = 1 - w_{P_2O_5} = 1 - 0{,}725 = 0{,}275.$$

Для нахождения отношения $x:y$ для вещества $A_x B_y$ необходимо пользоваться уравнениями:

$$\frac{x}{y} = \frac{w_A M_B}{w_B M_A} = \frac{m_A M_B}{m_B M_A}, \quad (12)$$

$$x/y = (w_A\%) M_B / (w_B\%) M_A. \quad (13)$$

Следует помнить, что значения x и y являются целыми числами. Например, для H_xO_y с $w_H = 0{,}11$ и $w_O = 0{,}89$

имеем:

$$\frac{x}{y} = \frac{w_H M_O}{w_O M_H} = \frac{0{,}11 \cdot 16}{0{,}89 \cdot 1} = 1{,}98 \approx \frac{2}{1}$$

и формулой вещества будет H_2O (вода).

Для трехэлементных веществ $A_x B_y C_z$ составляют отношение:

$$x:y:z = \frac{w_A}{M_A} : \frac{w_B}{M_B} : \frac{w_C}{M_C} = \frac{m_A}{M_A} : \frac{m_B}{M_B} : \frac{m_C}{M_C} \tag{14}$$

и находят x, y и z в виде простых целых чисел. Например, для $H_x C_y O_z$ с $w_H = 0{,}032$, $w_C = 0{,}194$ и $w_O = 0{,}774$ имеем:

$$x:y:z = \frac{0{,}032}{1} : \frac{0{,}194}{12} : \frac{0{,}774}{16} = 0{,}032 : 0{,}016 : 0{,}048 = 32 : 16 : 48 = 2 : 1 : 3$$

и формулой вещества будет H_2CO_3 (угольная кислота).

Аналогично можно найти соотношение между комбинациями элементов в сложном веществе. Так, для ортофосфорной кислоты, представленной в виде $(P_2O_5)_x(H_2O)_y$ с $w_{P_2O_5} = 0{,}725$ и $w_{H_2O} = 0{,}275$, имеем:

$$\frac{x}{y} = \frac{w_{P_2O_5} M_{H_2O}}{w_{H_2O} M_{P_2O_5}} = \frac{0{,}725 \cdot 18}{0{,}275 \cdot 142} = \frac{13{,}05}{39{,}05} \approx \frac{1}{3},$$

а значит, формула ортофосфорной кислоты будет $(P_2O_5)_1$ $(H_2O)_3$, или H_3PO_4.

Для веществ в ассоциированном состоянии истинные формулы типа $(A_x B_y)_z$ можно составить, если вначале определить x и y (как описано выше для $A_x B_y$), а затем найти значение z, используя уравнение:

$$z = M_{(A_x B_y)_z} / M_{A_x B_y}. \tag{15}$$

Молярную массу ассоциата в газовом состоянии обычно находят по уравнениям (5) и (6), где $M_B = M_{(A_x B_y)_z}$.

Упражнения

2.1. Учащийся провел в химической лаборатории такой опыт. В тигель массой 44,7 г он поместил нелетучие реагенты массой 8,6 г и тигель нагрел. После окончания реакции и охлаждения масса тигля с нелетучими продуктами составила 53,3 г. Какой стехиометрический закон подтвердил учащийся этим опытом?

2.2. Для подтверждения закона постоянства состава учащийся выбрал два способа получения питьевой соды $NaHCO_3$. В первом опыте он получил вещество с атомным отношением 0,5:0,49:0,51::1,48, а во втором опыте образовалось вещество с $w_{Na} = 0{,}274$, $w_H = 0{,}012$, $w_C = 0{,}143$ и $w_O = 0{,}571$. Подтвердился ли данный закон?

2.3. Укажите, одинаковыми или разными являются продукты двух реакций с общей формулой $Na_xH_yP_zO_p$, если у первого продукта отношение $x:y:z:p$ равно 1:2:1:4, а у второго – 2:1:1:4.

2.4. Пользуясь сводкой катионов и анионов, данной в начале этого раздела, составьте молекулярные формулы следующих веществ:

а) фторид натрия, гидроксид кальция, оксид алюминия, сульфит калия, ортофосфат серебра(I), карбонат бария, хлорид хрома(III);

б) хлорид калия, нитрит магния, оксид хрома(III), сульфат серебра(I), перманганат натрия, нитрат аммония, гидроксид железа(II);

в) бромид аммония, гидроксид свинца(II), сульфид железа(II), сульфат марганца(II), карбонат калия, нитрат цинка(II), ортосиликат кальция;

г) иодид серебра(I), нитрат бария, оксид железа(III), сульфат свинца(II), карбонат натрия, бромид меди(II), ортофосфат стронция.

2.5. Пользуясь сводкой катионов и анионов, назовите следующие вещества:

а) $AlCl_3$, $Zn(OH)_2$, $Ba(NO_2)_2$, NH_4NO_3, Ag_2O, Na_2SO_3, K_3PO_4

б) CrF_3, $Cu(OH)_2$, $Ca(NO_3)_2$, Na_2O, Al_2S_3, K_2CO_3, Na_4SiO_4, $FeCl_2$

в) $FeBr_3$, $Mn(OH)_2$, $Mg(NO_3)_2$, K_2O, Cr_2S_3, $Ca_3(PO_4)_2$, Ag_2SO_3

г) FeI_2, $Pb(OH)_2$, NH_4NO_2, $AgNO_3$, Fe_2O_3, $KMnO_4$, Ca_2SiO_4.

2.6. Составьте названия следующих молекулярных двухэлементных веществ, используя как числовые приставки, так и степени окисления условных катионов:

а) Cl_2O, OF_2, Mn_2O_7, HI, SO_3;

б) ClO_2, I_2O_5, CrF_6, HBr, BCl_3;

в) ClO_3, SiC, As_2S_5, H_2S, SO_2;

г) Cl_2O_7, GeS_2, SiF_4, HCl, N_2O_5.

2.7. Составьте формулы следующих молекулярных веществ:

а) тетрабромид кремния, пентаоксид дифосфора, сульфид мышьяка(III);

б) трифторид фосфора, диоксид серы, бромид кремния(IV);

в) трииодид бора, диоксид селена, фторид фосфора(V);

г) тетраиодид кремния, триоксид диазота, сульфид мышьяка(V);

д) тетрахлорид углерода, оксид мышьяка(V), оксид серы(VI).

2.8. Не прибегая к вычислениям, укажите, одинаковое или разное число молекул содержится в 1 л O_2, 1 л O_3, 1 л H_2 и 1 л CO_2 (при н.у.). Ответ обоснуйте.

2.9. Не прибегая к вычислениям, укажите, какой объем – одинаковый или разный (при н.у.) будут иметь 2,24 моль Cl_2 и 2,24 моль NH_3. Ответ обоснуйте.

2.10. Получено (отдельно) 11,2 г N_2 и 11,2 г CO. Не прибегая к вычислениям, укажите, какой объем одинаковый или разный (при н.у.) занимают эти газы. Ответ обоснуйте.

2.11. Составьте выражения, аналогичные уравнениям (5) и (6), используя плотность некоторого газа В: а) по неону, б) по озону.

2.12. Плотность некоторого газа по водороду равна 29. Не прибегая к вычислениям, укажите, чему равна плотность того же газа по воздуху.

3. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ. РАСЧЕТЫ ПО УРАВНЕНИЯМ РЕАКЦИЙ

Классификация химических реакций. Реакции соединения, разложения, замещения, двойного обмена. Обменные и окислительно-восстановительные реакции.

Тепловой эффект химической реакции. Реакции экзотермические и эндотермические. Направление протекания химических реакций. Реакции обратимые и необратимые.

Уравнения химических реакций. Подбор стехиометрических коэффициентов в уравнениях обменных реакций.

Расчеты по уравнениям реакций. Определение количества вещества и массы реагентов и продуктов. Определение объема газообразных реагентов и продуктов. Теоретический и практический выход продукта реакции. Степень чистоты химических веществ.

Химические свойства веществ выявляются в *химических реакциях*. Химическая реакция изображается в общем виде *уравнением*

$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} = c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$,

где вещества A и B, вступающие в реакцию, называют *реагентами* (или *исходными веществами*), а новые вещества C и D, образующиеся в результате протекания реакции, – *продуктами* (или *конечными веществами*). Целочисленные параметры a, b, c и d в уравнении реакции называют *стехиометрическими коэффициентами*.

Химические реакции классифицируются различными способами:

1) По типу взаимодействия:

реакции *разложения*	$2HgO = 2Hg + O_2$
реакции *соединения*	$2Na + Cl_2 = 2NaCl$
реакции *замещения*	$CuO + H_2 = H_2O + Cu$
реакции *двойного обмена*	$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$

Указанные типы нередко совмещаются в более сложных реакциях. Например:

$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$

Эта реакция – одновременно и реакция двойного обмена, и реакция разложения, так как промежуточно образующаяся угольная кислота H_2CO_3 неустойчива и разлагается на CO_2 и H_2O.

2) По тепловому эффекту:

экзотермические реакции, протекающие с *экзо*-эффектом – **выделением** энергии в форме теплоты ($+Q$):

$H_2 + Cl_2 = 2HCl + Q$

эндотермические реакции, протекающие с *эндо*-эффектом – поглощением энергии в форме теплоты ($-Q$):

$N_2 + O_2 = 2NO - Q$

3) По направлению:

необратимые реакции, которые протекают только в прямом направлении и завершаются полным превращением реагентов в продукты (т. е. реакции идут до конца слева направо):

$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$

обратимые реакции, которые протекают одновременно в прямом и обратном направлениях, при этом реагенты превращаются в продукты лишь частично (т. е. реакции не идут до конца слева направо):

$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3$

Необратимость химической реакции подчеркивается в уравнении знаком равенства (=) между формулами реагентов (слева) и формулами продуктов (справа), а обратимость реакции – специальным знаком – противоположно направленными стрелками ($\rightleftarrows$).

4) По изменению степеней окисления:

обменные реакции, протекающие без изменения степеней окисления всех элементов, входящих в исходные вещества:

$K^{I}O^{-II}H^{I} + H^{I}Br^{-I} = K^{I}Br^{-I} + H_2^{I}O^{-II}$

(не следует отождествлять понятия «обменные реакции» и «реакции двойного обмена» из разных классификаций, поскольку обменными могут быть также реакции соединения и разложения, если они протекают без изменения степеней окисления);

окислительно-восстановительные реакции, протекающие с изменением степеней окисления всех или некоторых элементов:

$C^{0} + O_2^{0} = C^{IV}O_2^{-II}$

$Fe_2^{III}O_3^{-II} + 3H_2^{0} = 2Fe^{0} + 3H_2^{I}O^{-II}$

Любые химические реакции (вне зависимости от агрегатного состояния веществ и среды) изображаются *молекулярными уравнениями*, т. е. набором молекулярных формул реагентов и продуктов с соответствующими стехиометрическими коэффициентами. Установление коэффициентов *a*, *b*, *c*,

и *d* превращает схему реакции A + B → C + D в уравнение $aA + bB = cC + dD$.

Подбор коэффициентов во всех обменных реакциях проводится следующим образом.

Записывается схема протекающей реакции:

$$NaOH + H_3PO_4 = Na_3PO_4 + H_2O.$$

Для сохранения числа атомов каждого элемента до и после реакции (слева и справа в уравнении) подбираются дополнительные множители, начиная с самого сложного по составу вещества (Na_3PO_4):

слева 1 атом P – справа 1 атом P (множитель 1), но

слева 1 атом Na – справа 3 атома Na (множитель 3).

Следовательно, в схеме реакции перед формулой Na_3PO_4 ставится коэффициент 1 (обычно опускается, по подразумевается), перед H_3PO_4 – коэффициент 1 и перед NaOH – коэффициент 3:

$$3NaOH + (1)H_3PO_4 = (1)Na_3PO_4 + H_2O.$$

Затем подбирается коэффициент для H_2O:

слева 6 атомов H – справа 2 атома H (множитель 3).

Следовательно, перед формулой воды ставится коэффициент 3:

$$3NaOH + H_3PO_4 = Na_3PO_4 + 3H_2O.$$

Теперь слева и справа в уравнении число атомов каждого элемента одинаково, в чем следует убедиться проверкой. Проверка проводится по тому элементу, число атомов которого при подборе коэффициентов не сравнивалось (в данном примере – кислород):

слева 7 атомов O – справа 7 атомов O.

Подбор коэффициентов проведен правильно.

Уравнение химической реакции, например

$$(1)Al(OH)_3 + 3HCl = (1)AlCl_3 + 3H_2O$$

показывает не только качественный аспект этой реакции (т. е. химическую природу реагентов и продуктов), но также и количественное отношение между прореагировавшими без остатка исходными веществами и образовавшимися из них конечными веществами, а именно:

а) 1 моль гидроксида алюминия $Al(OH)_3$ реагирует полностью с 3 моль хлороводорода HCl,

б) из 1 моль $Al(OH)_3$ и 3 моль HCl образуется 1 моль хлорида алюминия $AlCl_3$ и 3 моль воды H_2O.

Очевидно, что если в реакцию вступит другое количество $Al(OH)_3$, например 0,5 моль, то с ним прореагирует 1,5 моль HCl и при этом получится 0,5 моль $AlCl_3$ и 1,5 моль H_2O.

Поэтому на основе правильно составленных уравнений реакций можно проводить количественный расчет – определять количества и массы реагентов и продуктов, если задано количество (или масса) одного из веществ в реакции.

Для некоторой химической реакции

$$aA + bB + \ldots = cC + dD + \ldots$$

выполняется следующее соотношение:

$$\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b} \ldots = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d} = \ldots \quad (16)$$

где n_A, n_B, n_C, n_D, ... – количества вступивших в реакцию реагентов и образовавшихся продуктов.

Если количество одного из веществ известно (например, n_C), то можно рассчитать участвующие в реакции количества остальных веществ (n_A, n_B, n_D, ...).

От количеств реагентов и продуктов с помощью уравнения (2) можно перейти к их массам:

$$\frac{m_A}{aM_A} = \frac{m_B}{bM_B} = \ldots = \frac{m_C}{cM_C} = \frac{m_D}{dM_D} = \ldots \quad (17)$$

Если масса одного из веществ задана, например m_C, то можно рассчитать массы остальных веществ в данной реакции.

При участии в реакции газообразных веществ чаще рассчитывают не их массы, а *объемы*. Так, для реакции

$$aA + bB_{(г)} + \ldots = cC + dD_{(г)} + \ldots$$

уравнение (17) изменяется для газообразных веществ (B и D) в соответствии с уравнением (4):

$$\frac{m_A}{aM_A} = \frac{V_B}{bV_M} = \ldots = \frac{m_C}{cM_C} = \frac{V_D}{dV_M} = \ldots \quad (18)$$

Зная одно из значений (m_A, V_B, m_C, V_D), можно рассчитать по уравнению (18) значения всех остальных величин.

Однако далеко не всегда берут пропорциональные количества и массы реагирующих веществ. Часто один из реагентов берется в *избытке* (а следовательно, другой реагент – в *недостатке*) по причинам, которые станут ясны позже. Очевидно, что если в реакции

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

взять не 2 моль H_2 и 1 моль O_2 для получения 2 моль H_2O, а 2 моль H_2 и 2 моль O_2, то 1 моль O_2 реагировать не будет и останется в избытке.

Определение реагента, который взят в избытке (например, B), проводят также по уравнению (16), но преобразуя его в соответствующее неравенство:

$$\frac{n_A}{a} < \frac{n_{общ.B}}{b}, \quad \text{или} \quad \frac{n_A}{a} < \frac{n_B + n_{изб.B}}{b}, \tag{19}$$

где $n_{общ.B}$ – общее (взятое в избытке) количество вещества, n_B – стехиометрическое (необходимое для реакции) количество вещества и $n_{изб.B}$ – избыточное (не реагирующее) количество вещества B, причем

$$n_{общ.B} = n_B + n_{изб.B}. \tag{20}$$

Избыточное количество реагента B реагировать не будет (для него не хватит взятого количества другого реагента), поэтому расчет получаемых количеств продуктов необходимо вести только по данному количеству реагента, который взят в недостатке.

Количество продукта реакции, которое получается в соответствии с расчетом по уравнению реакции, называется *теоретическим* количеством $n_{теор}$. Однако в конкретных условиях проведения реакции может случиться так, что продукта образуется меньше, чем ожидалось в соответствии с уравнением реакции, назовем это *практическим* количеством $n_{пр}$.

Отношение практического количества продукта B (полученного реально) к теоретическому (рассчитанному по уравнению реакции) называется *практическим выходом* продукта и обозначается η_B:

$$\eta_B = n_{пр.B}/n_{теор.B}; \qquad \eta_B\,\% = 100\eta_B \tag{21}$$

(аналогичный вид имеют выражения для массы любого продукта и объема газообразного продукта).

На практике обычно $\eta_B < 1$, или $\eta_B\% < 100\%$, из-за $n_{пр} < n_{теор}$. Если в идеальных условиях $n_{пр} = n_{теор}$, то выход становится полным, т. е. $\eta_B = 1$, или $\eta_B\% = 100\%$; его часто называют *теоретическим выходом*.

До сих пор мы полагали, что все вещества, участвующие в реакции, абсолютно чистые, но таких веществ практически не существует, так как все вещества содержат *примеси*. Степень чистоты веществ количественно оценивается *массовой долей основного вещества* с формулой B, т. е. отношением

массы этого вещества (идеально чистого) к массе реального вещества (с примесями):

$$w_B = m_B/m_{нав} = m_B/(m_B + m_{прим}), \quad (22)$$

где m_B – масса основного вещества B; $m_{прим}$ – масса примесей в навеске (взятой массе) реального вещества ($m_{нав}$), причем $m_{нав} = m_B + m_{прим}$.

Массовая доля вещества в навеске – величина безразмерная; например, массовая доля железа в чугуне (сплаве железа с углеродом) может составлять 0,965, т. е. $w_{Fe} = 0{,}965$.

Массовая доля вещества может быть выражена и в процентах:

$$w_B\,\% = 100 w_B. \quad (23)$$

Например, известняк (природный карбонат кальция) может содержать 82% $CaCO_3$, другими словами, чистота известняка по $CaCO_3$ равна 82%. Остаток в 18% приходится на различные примеси (песок, силикаты и др.), т. е. $w_{прим}\,\% = 18\%$. Таким образом, в общем виде:

$$w_{прим} = \frac{m_{прим}}{m_{нав}} = \frac{m_{прим}}{m_B + m_{прим}}$$

и

$$w_{прим}\,\% = 100 w_{прим} = 100\% - w_B\,\%.$$

Примеси всегда содержатся в природных соединениях (полезные ископаемые, руды, минералы, горные породы) и в продуктах промышленного производства.

Степень очистки химических реактивов может быть разной; качественно (по уменьшению процентного содержания примесей) различают реактивы: «технические», «чистые», «чистые для анализа», «химически чистые» и «особо чистые». Так, «химически чистая» серная кислота содержит 99,999% основного вещества (H_2SO_4) и только 0,001% примесей. В специальных отраслях техники используют еще более чистые вещества; например, германий в полупроводниковой технике доводят до чистоты «десять девяток», т. е. до процентного содержания основного вещества, равного 99,99999999%.

Упражнения

3.1. Укажите, к какому типу взаимодействия относятся следующие реакции:

$CaCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4\downarrow + 2HCl$,

$NH_4Br = NH_3 + HBr$, $\quad Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu\downarrow$,

$BaO + SiO_2 = BaSiO_3$, $(CuOH)_2CO_3 = 2CuO + CO_2 + H_2O$,
$Mg(HCO_3)_2 = MgO + 2CO_2 + H_2O$.

3.2. Укажите, к какому типу (по тепловому эффекту) относятся перечисленные ниже реакции:

$PbO + CO = Pb + CO_2 + Q$, $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2 - Q$,
$C + 2N_2O = CO_2 + 2N_2 + Q$.

3.3. Укажите, какие из реакций, уравнения которых приведены в упражнениях 3.1 и 3.2, являются окислительно-восстановительными.

3.4. Подберите коэффициенты в уравнениях следующих реакций:

$K_2SO_3 + HCl = KCl + SO_2\uparrow + H_2O$,

$Al_2(SO_4)_3 + NH_3 \cdot H_2O = Al(OH)_3\downarrow + (NH_4)_2SO_4$,

$Li_3N + H_2O = NH_3 \cdot H_2O + LiOH$,

$Mg(HCO_3)_2 + HCl = MgCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$,

$CrCl_3 + K_2S + H_2O = Cr(OH)_3\downarrow + H_2S\uparrow + KCl$,

$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + H_2O = B(OH)_3\downarrow + Na_2SO_4$.

3.5. Реагируют 2 г меди ($A_r = 64$) и 2 г серы ($A_r = 32$). Установите (устно), какова масса продукта – сульфида меди(II). Ответ: 3 г.

3.6. Нагрели 9 г галлия ($A_r = 70$) и 9 г хлора ($M_r \approx 70$). Определите (устно) массу образовавшегося хлорида галлия(III). Ответ: 15 г.

3.7. Определите (устно) объем кислорода (при н.у.), израсходованный на полное превращение 0,1 моль сульфида меди(II) в сульфат меди(II). Ответ: 4,48 л.

4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химическая кинетика. Скорость химических реакций. Зависимость скорости реакции от природы, поверхности соприкосновения и концентрации реагирующих веществ, температуры реакции и катализаторов. Закон действующих масс для скорости химической реакции. Понятие о катализе. Катализаторы и ингибиторы.

Химическое равновесие. Обратимость химических реакций. Закон действующих масс для химического равновесия. Константа равновесия. Сдвиг химического равновесия. Принцип Ле Шателье. Влияние температуры, давления и концентрации.

Химическая кинетика. Количественной характеристикой быстроты течения химической реакции

$$aA + bB \longrightarrow dD + eE$$

является ее скорость, т. е. скорость взаимодействия частиц реагентов A и B или скорость появления продуктов D и E. Изучением скорости химических реакций и ее зависимости от

различных факторов занимается раздел химии, называемый *химической кинетикой*.

В *гомогенных* (однородных) системах исследуется скорость реакции между реагентами, не имеющими границы раздела (газовые реакции, реакции в растворах); в *гетерогенных* системах изучается скорость реакции на поверхности раздела между реагирующими веществами (например, А – твердое вещество, В – газ или А – твердое вещество, В – вещество в растворе).

Под *скоростью химической реакции* понимают изменение концентраций реагентов или продуктов в единицу времени:

$$v = \Delta c_{\text{реаг}}/\Delta\tau = \Delta c_{\text{прод}}/\Delta\tau, \tag{24}$$

где $\Delta c_{\text{реаг}} = (c'_{\text{реаг}} - c''_{\text{реаг}})$ – это у м е н ь ш е н и е концентрации реагентов за промежуток времени $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$; $c_{\text{прод}} = (c''_{\text{прод}} - c'_{\text{прод}})$ – это у в е л и ч е н и е концентрации продуктов за промежуток времени $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$.

Изменение концентраций реагентов и продуктов реакции во времени изображают графически (рис. 1). В начальный момент времени ($\tau = 0$) концентрация реагентов наибольшая, а концентрация продуктов равна нулю. В процессе реакции концентрация реагентов уменьшается, а концентрация продуктов растет.

Скорость химической реакции зависит от нескольких факторов.

1. *Природа реагентов*. Здесь большую роль играет характер химических связей в соединениях, строение их молекул. Например, выделение водорода цинком из раствора хлороводорода происходит значительно быстрее, чем из раствора уксусной кислоты, так как полярность связи H—Cl больше, чем для связи O—H в молекуле CH_3COOH, иначе говоря, из-за того, что HCl – сильный электролит, а CH_3COOH – слабый электролит в водном растворе.

2. *Концентрация реагентов*. Чтобы произошло взаимодействие, частицы реагирующих веществ в гомогенной системе должны столкнуться. Число столкновений пропорционально

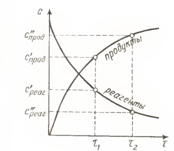


Рис. 1. Зависимость концентрации реагентов и продуктов от времени

числу частиц реагирующих веществ в объеме реактора, т. е. их молярным концентрациям.

Установлено, что **скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагентов**, если для реакции необходимо столкновение двух реагирующих молекул. Эта зависимость носит название *закона действующих масс для скорости химической реакции* (К. Гульдберг, П. Вааге, 1867 г.). Для реакции A + B → Продукты этот закон выразится уравнением:

$$v = k(c_A)(c_B), \qquad (25)$$

где k – коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости реакции*; c_A и c_B – молярные концентрации реагентов.

Константа скорости реакции k зависит от природы реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора, но не зависит от концентраций реагентов и численно равна скорости реакции v при условии $(c_A)(c_B) = 1$.

Если одно из реагирующих веществ находится в твердом состоянии, то реакция происходит лишь на поверхности раздела, поэтому концентрация твердого вещества не включается в уравнение кинетического закона действующих масс.

Для реакций, уравнения которых не отражают механизма протекания этих реакций, необходимо рассматривать каждую элементарную стадию отдельно. Тройные и более столкновения (A + B + B + ... →) маловероятны, поэтому такие реакции (например, $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$) протекают всегда в несколько элементарных стадий (A + B →). Кинетический закон действующих масс применим только к каждой из этих стадий, но не к уравнению химической реакции в целом.

3. *Температура реакции.* Для газовых реакций известно, что при повышении температуры на десять градусов ($\Delta T = 10$ K или $\Delta t = 10\,°C$) скорость реакции возрастает в 2–4 раза (*правило Вант-Гоффа*). Для реакций в растворах скорость также увеличивается с ростом температуры и часто в той же мере, как и для газовых реакций. При повышении температуры возрастает число активных молекул, т. е. таких молекул, которые в момент столкновения обладают большой энергией и могут образовать продукты.

4. *Поверхность соприкосновения реагентов.* Чем больше поверхность соприкосновения реагирующих веществ, тем быстрее протекает реакция. Поверхность твердых веществ может быть увеличена путем их измельчения, а для растворимых веществ – путем их растворения. Реакции в растворах протекают практически мгновенно.

5. *Катализатор*. Большое влияние на скорость реакции оказывают катализаторы – вещества, увеличивающие скорость реакции (часто от нуля до очень больших значений), но не входящие в состав продуктов. Увеличение скорости реакции под влиянием катализаторов называется *катализом*. Во многих случаях катализаторы образуют с одним из реагирующих веществ промежуточное соединение, которое реагирует с другим исходным веществом, образуя продукт и высвобождая катализатор.

Иногда употребляют отрицательные катализаторы – *ингибиторы*, которые, наоборот, замедляют нежелательные химические реакции (например, коррозию металлов).

Химическое равновесие. Химическая реакция называется *обратимой*, если в данных условиях протекает не только прямая реакция (→), но также и обратная реакция (←), т.е. из исходных веществ образуются продукты и одновременно из продуктов получаются реагенты:

$aA + bB \rightleftarrows dD + eE$.

Обратимые реакции не доходят до конца. Концентрации реагентов уменьшаются, что приводит к уменьшению скорости прямой реакции $\vec{v}$. Скорость же обратной реакции $\overleftarrow{v}$ постоянно возрастает, поскольку увеличиваются концентрации продуктов.

Когда скорости прямой и обратной реакций станут одинаковыми ($\vec{v} = \overleftarrow{v}$), то наступает *состояние равновесия*, при котором не происходит дальнейшего изменения концентраций реагентов и продуктов.

В состоянии равновесия концентрации реагентов и продуктов постоянны; их называют *равновесными концентрациями* и обозначают [A], [B], [D], [E] в отличие от концентраций c_A, c_B, c_D, c_E в любой другой момент времени.

В состоянии равновесия **произведение молярных концентраций продуктов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, деленное на такое же произведение молярных концентраций исходных веществ, есть величина постоянная при $T =$ const.** Это отношение обозначают K_c и называют *константой равновесия* данной реакции:

$$K_c = \frac{[D]^d[E]^e}{[A]^a[B]^b}.$$

Полученное выражение носит название *закона действующих масс для химического равновесия* (К. Гульдберг, П. Вааге, 1867 г.).

Значение K_c характеризует состояние равновесия в данной реакции при $T = \text{const}$ и определяется соотношением концентраций реагентов и продуктов. Другими словами, величина K_c не зависит от каждой в отдельности равновесной концентрации ([A], [B], [D], [E]).

Химическое равновесие не означает состояния покоя; прямая и обратная реакции протекают и в состоянии равновесия, но с равной скоростью. Поэтому оно называется *подвижным* (динамическим) равновесием.

Подвижное химическое равновесие можно нарушить, изменяя условия протекания реакции (температуру, давление, концентрацию). При любом нарушении (сдвиге) химического равновесия система перейдет в другое состояние равновесия.

Направление сдвига химического равновесия определяется *принципом Ле Шателье* (1884 г.).

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то в системе произойдет смещение равновесия, которое ослабит эффект внешнего воздействия.

1. *Влияние температуры.* Повышение температуры смещает равновесие обратимой реакции в сторону, идущую с поглощением теплоты (эндотермическое направление), а понижение температуры – в сторону, идущую с выделением теплоты (экзотермическое направление).

Например, для экзотермической обратимой реакции

$$aA + bB \rightleftarrows dD + eE + Q$$

увеличение температуры сместит равновесие в сторону реагентов (←), а уменьшение температуры будет способствовать протеканию прямой реакции (→).

Аналогично для эндотермической реакции имеем:

$$aA + bB \underset{\text{понижение } T}{\overset{\text{повышение } T}{\rightleftarrows}} dD + eE - Q.$$

Значение K_c обязательно изменится при увеличении и уменьшении температуры, так как значения k прямой и обратной реакций зависят от температуры по-разному (ведь это реакции между разными реагентами). Следовательно, константа равновесия – это функция температуры: $K_c = f(T)$.

2. *Влияние давления.* Изменение давления оказывает влияние только на те системы, где хотя бы одно вещество

находится в газообразном состоянии. Увеличение давления в обратимой реакции смещает равновесие в сторону, идущую с уменьшением количества газообразных веществ, т.е. с уменьшением объема, а уменьшение давления – в сторону увеличения количества газообразных веществ, т.е. с увеличением объема.

Например, для реакции

$$2A_{(г)} + 4B_{(г)} \rightleftarrows 3D_{г}$$

при увеличении давления равновесие сместится в сторону прямой реакции (→), так как количества веществ слева больше, чем справа (2 моль A + 4 моль B > 3 моль D); при уменьшении давления равновесие сместится в сторону обратной реакции (←).

Аналогично для реакции

$$2NO_{2(г)} \rightleftarrows 2NO_{(г)} + O_{2(г)}$$

влияние давления будет обратным: при увеличении давления наблюдается смещение равновесия влево (←), а при уменьшении давления – вправо (→).

Изменение давления не вызывает смещения равновесия в системах с равным количеством газообразных веществ в левой и правой частях уравнения. Например, в реакции

$$Fe_3O_{4(т)} + 4H_{2(г)} \rightleftarrows 3Fe_{(т)} + 4H_2O_{(г)}$$

давление не влияет на равновесие, так как 4 моль H_2 = = 4 моль H_2O (твердые вещества не учитываются, поскольку их собственный объем весьма мал по сравнению с объемом газа H_2 и паров H_2O).

3. *Влияние концентрации.* При увеличении концентрации одного из газообразных веществ (реагента или продукта), находящегося в равновесной системе, равновесие смещается в сторону расхода данного вещества. При уменьшении концентрации этого вещества равновесие смещается в сторону образования данного вещества. Этот вывод следует непосредственно из закона действующих масс.

Так, для реакции

$$1N_{2(г)} + 3H_{2(г)} \rightleftarrows 2NH_{3(г)}$$

константа равновесия имеет вид:

$$K_c = [NH_3]^2/[N_2][H_2]^3 = \text{const} \, (\text{при } T = \text{const}).$$

При добавлении в систему дополнительного количества аммиака NH_3 равновесие смещается влево (←), т.е. будет протекать реакция разложения аммиака NH_3 на азот N_2

и водород H_2. Поскольку $K_c = \text{const}$, увеличение числителя (концентрации NH_3) должно сопровождаться увеличением знаменателя (концентраций N_2 и H_2).

Концентрации твердых веществ не входят в выражение константы равновесия, т. е. твердые вещества не влияют на состояние равновесия. Например, для реакции

$$CaCO_{3(т)} \rightleftarrows CaO_{(т)} + CO_{2(г)}$$

$K_c = [CO_2]$. Следовательно, добавление в систему дополнительного количества карбоната кальция $CaCO_3$ или оксида кальция CaO не повлияет на состояние равновесия этой реакции.

Упражнения

4.1. Напишите выражение кинетического закона действующих масс для следующих реакций:

а) $H_2 + O = H_2O$,
б) $CO + Cl_2 = COCl_2$,
в) $2NO_2 = N_2O_4$,
г) $C_{(т)} + CO_2 = 2CO$.

4.2. Для следующих реакций

а) $4HCl + O_2 \rightleftarrows 2Cl_2 + 2H_2O$,

б) $2H_2S + 3O_2 \rightleftarrows 2H_2O + 2SO_2$,

в) $2NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3H_2$,

г) $3Fe_{(т)} + 4H_2O \rightleftarrows Fe_3O_{4(т)} + 4H_2$

напишите выражение закона действующих масс для химического равновесия.

4.3. Определите, как повлияет повышение температуры на состояние равновесия в следующих реакциях:

а) $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 + Q$,

б) $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2 - Q$.

4.4. Определите, в каком направлении сдвинется состояние равновесия в следующих реакциях при понижении давления:

а) $2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$,

б) $H_2 + Br_2 \rightleftarrows 2HBr$,

в) $C_{(т)} + CO_2 \rightleftarrows 2CO$.

4.5. Для следующей реакции:

$$4NH_3 + 3O_2 \rightleftarrows 2N_2 + 6H_2O - Q$$

определите, в каком направлении сдвинется состояние равновесия, если произойдет: а) понижение температуры, б) понижение давления, в) увеличение концентрации N_2.

4.6. Определите, в какую сторону сдвинется состояние равновесия в реакции

$$SO_2 + 2H_2S \rightleftarrows 3S_{(т)} + 2H_2O$$

если произойдет: а) увеличение концентрации H_2S, б) уменьшение концентрации H_2O, в) увеличение концентрации S.

4.7. Действием каких факторов (температура, давление, концентрация) можно сдвинуть состояние равновесия вправо (→) для следующей реакции:

$$2SO_3 \rightleftarrows 2SO_2 + O_2 - Q?$$

5. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И СТРОЕНИЕ АТОМА

Открытие Д. И. Менделеевым Периодического закона. Формулировка Периодического закона. Периодическая система элементов. Элементы, предсказанные Д. И. Менделеевым. Значение Периодического закона.

Периоды и группы Периодической системы элементов. Малые и большие периоды, главные и побочные подгруппы. Элементы с металлическими и неметаллическими свойствами, их положение в Периодической системе. Короткопериодная и длиннопериодная формы Периодической системы.

Основные этапы развития представлений о строении атома.

Строение электронных оболочек атомов. Энергетические уровни, подуровни атомные *s*-, *p*- и *d*-орбитали. Число атомных орбиталей на *s*-, *p*- и *d*-подуровнях.

Распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням; принцип минимума энергии, принцип Паули и правило Хунда. Неспаренные электроны, электронные пары. Электронные конфигурации элементов первого – четвертого периодов. Валентные электроны. Секции *s*-, *p*- и *d*-элементов в Периодической системе.

Современная формулировка Периодического закона. Физический смысл порядкового номера. Характеристика элемента по его положению в Периодической системе и строению атома.

Периодический закон. Основной закон химии – Периодический закон был открыт Д. И. Менделеевым в то время, когда атом считался неделимым и о его внутреннем строении ничего не было известно. В основу Периодического закона Д. И. Менделеев положил атомные массы (ранее – атомные веса) и химические свойства элементов. Расположив 63 известных в то время элемента в порядке возрастания их атомных масс, Д. И. Менделеев получил естественный ряд химических элементов, в котором он обнаружил *периодическую повторяемость* химических свойств. Например, свойства типичного металла литий Li повторялись у элементов натрий Na и калий K, свойства типичного неметалла фтор F – у элементов хлор Cl, бром Br, иод I и т. д.

У некоторых элементов Д. И. Менделеев не обнаружил химических аналогов (например, у алюминия Al и кремния Si), поскольку такие элементы были еще неизвестны в то время. Для них он оставил пустые места и на основе периодической повторяемости предсказал их химические свойства. После открытия соответствующих элементов (например, аналога алюминия – галлия Ga, аналога кремния –

2 1945

германия Ge) предсказания Д. И. Менделеева полностью подтвердились.

Периодический закон в формулировке Д. И. Менделеева:

Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов.

На основе Периодического закона Д. И. Менделеев создал *Периодическую систему химических элементов*. Она состоит из 7 периодов и 8 групп.

Периоды – это горизонтальные ряды таблицы, они подразделяются на малые и большие. В *малых периодах* находится 2 элемента (1-й период) или 8 элементов (2-, 3-й периоды), в *больших периодах* – 18 элементов (4-, 5-й периоды) или 32 элемента (6-й период), 7-й период пока не закончен. Каждый период начинается с типичного металла, а заканчивается типичным неметаллом и благородным газом.

Вертикальные столбцы называются *группами* элементов. Каждая группа делится на две подгруппы (главную и побочную). *Подгруппа* – это совокупность элементов, являющихся безусловными химическими аналогами; часто элементы подгруппы обладают высшей степенью окисления, отвечающей номеру группы. Например, элементам подгрупп бериллия и цинка (главная и побочная подгруппы II группы) отвечает высшая степень окисления (+II), элементам подгруппы азота и ванадия (V группа) – высшая степень окисления (+V).

В главных подгруппах химические свойства элементов могут меняться в широком диапазоне: от *неметаллических* к *металлическим* (например, в главной подгруппе V группы азот – неметалл, а висмут – металл). В побочных подгруппах свойства элементов меняются не так резко, например, элементы побочной подгруппы IV группы – титан, цирконий, гафний – весьма схожи по своим свойствам (особенно два последних элемента).

В Периодической системе типичные *металлы* расположены в I группе (Li–Fr), II (Mg–Ra) и III (In, Tl). *Неметаллы* расположены в группах VII (F–At), VI (O–Te), V (N–As), IV (C, Si) и III (B). Некоторые элементы главных подгрупп (бериллий Be, алюминий Al, германий Ge, сурьма Sb, полоний Po и др.), а также многие элементы побочных подгрупп проявляют как металлические, так и неметаллические свойства (явление *амфотерности*).

Для некоторых главных подгрупп применяют групповые

названия: I (Li – Fr) – *щелочные металлы*, II (Ca – Ra) – *щелочноземельные металлы*, VI (O – Po) – *халькогены*, VII (F – At) – *галогены*, VIII (He – Rn) – *благородные газы*.

Форма Периодической системы, которую предложил Д. И. Менделеев, называется *короткопериодной*, или классической. В настоящее время все шире используется другая форма Периодической системы – *длиннопериодная*, в которой все периоды – малые и большие – вытянуты в длинные ряды, начинающиеся щелочным металлом и заканчивающиеся благородным газом. Каждая вертикальная последовательность элементов называется группой, которая нумеруется римской цифрой от I до VIII и русскими буквами А или Б. Например, IA-группа – это щелочные металлы (т. е. главная подгруппа I группы в короткопериодной форме), а IБ-группа – это элементы медь, серебро и золото (т. е. побочная подгруппа I группы); аналогично VIA-группа – это халькогены, а VIБ-группа – это элементы хром, молибден и вольфрам. Таким образом, главные подгруппы – это А-группы в длиннопериодной форме, а побочные подгруппы – это Б-группы; номера групп в обеих формах Периодической системы совпадают.

Периодический закон Д. И. Менделеева и Периодическая система элементов стали основой современной химии.

Строение атома. В конце XIX – начале XX века физики доказали, что атом является сложной частицей и состоит из более простых (элементарных) частиц. Были обнаружены:

а) катодные лучи (Дж.-Дж. Томсон, 1897 г.), частицы которых получили название *электронов* (несут единичный отрицательный заряд);

б) естественная радиоактивность элементов (А. Беккерель, П. и М. Кюри, 1896 г.) и существование α-частиц (ядер гелия He^{2+});

в) наличие у атома положительно заряженной частицы, названной *ядром* (Э. Резерфорд, 1911 г.);

г) искусственное превращение одного элемента в другой, например азота в кислород (Э. Резерфорд, 1919 г.). Из ядра атома одного элемента (азота в опыте Резерфорда) при соударении с α-частицей образовывались ядро атома другого элемента (кислорода) и новая частица, несущая единичный положительный заряд и названная *протоном* (ядро H^+);

д) наличие в ядре атома электронейтральных частиц – *нейтронов* (Дж. Чедвик, 1932 г.).

Было установлено, что в атоме каждого элемента присутствуют протоны, нейтроны и электроны, причем протоны

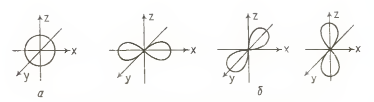


Рис. 2. Формы атомных *s*- (*а*) и *p*-орбиталей (*б*)

и нейтроны сосредоточены в ядре атома, а электроны – на его периферии (в *электронной оболочке*). Число протонов в ядре равно числу электронов в оболочке атома и отвечает *порядковому номеру* этого элемента в Периодической системе.

Электронная оболочка любого атома представляет собой сложную систему. Она делится на подоболочки с разной энергией (*энергетические уровни*); уровни, в свою очередь, подразделяются на *подуровни*, а подуровни геометрически изображаются *атомными орбиталями*, которые могут различаться формой и размерами. В зависимости от формы атомные орбитали обозначаются буквами *s*, *p*, *d* и др. Формы *s*-орбитали и трех *p*-орбиталей представлены на рис. 2, *d*-орбитали имеют более сложную форму и здесь не показаны.

Атомная *s*-орбиталь первого энергетического уровня обозначается 1*s*, второго – 2*s* и т. д., такая орбиталь в каждом уровне одна. Со второго энергетического уровня появляются *p*-орбитали, их всего три в каждом (втором и следующих) уровне, и они представляют собой *p*-подуровни. С третьего энергетического уровня появляется *d*-подуровень (пять *d*-орбиталей).

На каждой атомной орбитали может размещаться максимально по два электрона (по *принципу Паули*). Электроны заполняют атомные орбитали, начиная с подуровня с меньшей энергией (*принцип минимума энергии*). Последовательность в нарастании энергии подуровней определяется рядом:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \leqslant 3d < 4p < 5s \ldots$$

При наличии орбиталей с одинаковой энергией (например, трех *p*-орбиталей одного подуровня) каждая орбиталь заполняется вначале наполовину (и поэтому на *p*-подуровне не может быть более трех неспаренных электронов), а затем уже полностью, с образованием *электронных пар (правило Хунда)*.

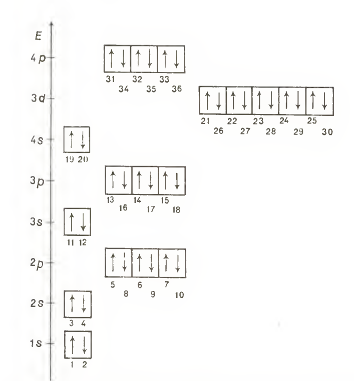


Рис. 3. Схема распределения электронов в атомах элементов от водорода до криптона (порядковые номера показывают последовательность заполнения электронами энергетических подуровней)

Электроны в атоме занимают самые энергетически выгодные (с минимальной энергией) атомные орбитали. Для изображения *электронной конфигурации* атома нужно распределить его электроны по подуровням (рис. 3, каждой атомной орбитали отвечает ячейка) в соответствии с тремя указанными правилами заполнения. *Электронные конфигурации* атомов (полные и сокращенные) записывают следующим образом:

$_{1}H = 1s^1$

$_{2}He = 1s^2$

$_{3}Li = 1s^2 2s^1 = [_{2}He]2s^1$

$_{8}O = 1s^2 2s^2 2p^4 = [_{2}He]2s^2 2p^4$

$_{13}Al = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1 = [_{10}Ne]3s^2 3p^1$

$_{17}Cl = 1s^22s^22p^63s^23p^5 = [_{10}Ne]3s^23p^5$

$_{20}Ca = 1s^22s^22p^63s^23p^64s^2 = [_{18}Ar]4s^2$

$_{21}Sc = 1s^22s^22p^63s^23p^63d^14s^2 = [_{18}Ar]3d^14s^2$

$_{24}Cr = 1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1 = [_{18}Ar]3d^54s^1$, а не $3d^44s^2$(!)

$_{25}Mn = 1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^2 = [_{18}Ar]3d^54s^2$

$_{29}Cu = 1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1 = [_{18}Ar]3d^{10}4s^1$, а не $3d^94s^2$(!)

$_{30}Zn = 1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^2 = [_{18}Ar, 3d^{10}]4s^2$

$_{33}As = 1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^3 = [_{18}Ar, 3d^{10}]4s^24p^3$

(приведены отдельные примеры для элементов первых четырех периодов, читателям рекомендуется составить полный список элементов от водорода до криптона).

Из рассмотрения электронных конфигураций атомов видно, что элементы VIIIA-группы (He, Ne, Ar и др.) имеют завершенные *s*- и *p*-подуровни одновременно (s^2p^6), такие конфигурации обладают высокой устойчивостью и обеспечивают химическую пассивность благородных газов. В атомах остальных элементов внешние *s*- и *p*-подуровни – незавершенные, они и показаны в сокращенных электронных конфигурациях, например $_{17}Cl = [_{10}Ne]3s^23p^5$ (символ благородного газа отвечает сумме заполненных предыдущих подуровней, т.е. $_{10}Ne = 1s^22s^22p^6$). Незавершенные подуровни и электроны на них иначе называются *валентными*, так как именно они могут участвовать в образовании химических связей между атомами.

Электронная конфигурация атома элемента определяет свойства этого элемента в Периодической системе. **Число энергетических уровней атома данного элемента равно номеру периода, а число валентных электронов атома – номеру группы**, к которым относится данный элемент. Если валентные электроны расположены только на атомной *s*-орбитали, то элементы относятся к секции *s-элементов* (IA-, IIA-группы), если они расположены на *s*- и *p*-орбиталях, то элементы относятся к секции *p-элементов* (от IIIA- до VIIIA-группы).

Водород H ($1s^1$) всегда рассматривают отдельно как первый элемент Периодической системы, а гелий He ($1s^2$) причисляют к VIIIA-группе ввиду подобия химических свойств всех благородных газов.

В соответствии с энергетической последовательностью подуровней, начиная с элемента скандий Sc, в Периодической системе появляются Б-группы, а у атомов этих элементов начинает заполняться *d*-подуровень предыдущего уровня

(см. выше примеры электронных конфигураций Sc, Cr, Mn, Cu и Zn). Такие элементы называются *d-элементами*, их в каждом периоде будет десять, например в 4-м периоде это элементы от Sc до Zn.

В атомах Cr и Cu ввиду близости энергий 4*s*- и 3*d*-подуровней происходит переход одного электрона с 4*s*-орбитали на 3*d*-орбиталь. В атомах *d*-элементов 4-го периода валентные электроны расположены уже не только на внешних подуровнях, но и на внутреннем 3*d*-подуровне, например, для атома марганца (VIIБ-группа) с конфигурацией $[_{18}Ar]3d^5 4s^2$ все семь электронов ($d^5 s^2$) – валентные. У атома цинка ($_{30}Zn = [_{18}Ar, 3d^{10}]4s^2$) 3*d*-подуровень заполнен полностью и валентными будут только внешние два 4*s*-электрона ($4s^2$).

Таким образом, электронное строение атомов всех элементов можно вывести из положения элементов в Периодической системе. В ряду элементов с последовательно возрастающим порядковым номером (числом электронов, зарядом ядра) аналогичные электронные конфигурации атомов периодически повторяются. Этот периодически повторяющийся характер изменения электронных конфигураций атомов объясняет периодическое изменение свойств элементов, т. е. Периодический закон Д. И. Менделеева.

Теория строения атома дает физическое обоснование порядковому номеру элемента и самому Периодическому закону, позволяет объяснить его основные положения и выводы. Современная формулировка *Периодического закона*:

Свойства элементов находятся в периодической зависимости от порядкового номера.

Упражнения

5.1. Опишите положение в короткопериодной форме Периодической системы элементов с порядковыми номерами 11, 13, 16, 19, 20, 25, 29 и 35 (группа, подгруппа, период).

5.2. Укажите типичный металл и типичный неметалл в 3-м и 4-м периодах Периодической системы.

5.3. Опишите изменение свойств элементов IVA- и VIA-групп с увеличением порядкового номера элементов.

5.4. Элементы:

цезий, селен, магний, иод, аргон, натрий, кислород, литий, гелий, барий, сера, бром, неон, кальций, рубидий, ксенон, полоний, радий, фтор, радон, хлор, астат, криптон, калий, франций, стронций, теллур распределите по соответствующим группам и приведите их групповые названия.

5.5. В короткопериодной форме Периодической системы элементы находятся:

а) в главных подгруппах II, V, VIII групп

б) в побочных подгруппах I, IV и VII групп.

Приведите номера их групп в длиннопериодной форме Периодической системы.

5.6. Составьте молекулярные формулы высших оксидов элементов с порядковыми номерами 16, 17, 31, 37, 50, 51, 56 и 75.

5.7. Составьте молекулярные формулы водородных соединений элементов с порядковыми номерами 32, 33, 34 и 35.

5.8. Составьте молекулярные формулы гидроксидов элементов с порядковыми номерами 5, 38, 39, 48, 52 и 55.

5.9. Сообразуясь с положением элементов в Периодической системе, составьте молекулярные формулы соединений:

а) натрия с селеном,
б) кальция с иодом,
в) галлия с серой,
г) магния с азотом,
д) лития с водородом,
е) кремния с бромом.

5.10. В соответствии с положением элементов в Периодической системе составьте молекулярные формулы фторида и сульфида некоторого элемента, имеющие наименьшие молярные массы. Определите в этих соединениях массовую долю фтора и серы соответственно. Ответ: HF(F 0,95), H_2S(S 0,94).

5.11. Постройте, в соответствии с рис. 3, схему электронного распределения атомов *sp*-элементов: кремний, сера, калий, бром, азот, магний, бор. Напишите их полные электронные конфигурации.

5.12. Постройте, в соответствии с рис. 3, схему электронного распределения незавершенных подуровней атомов *sp*-элементов (см. 5.11). Напишите их сокращенные электронные конфигурации, укажите число валентных электронов.

5.13. Постройте, в соответствии с рис. 3, схему электронного распределения атомов *d*-элементов: железо, титан, никель, ванадий, кобальт. Напишите их полные и сокращенные электронные конфигурации, укажите незавершенные подуровни.

5.14. Элементы:

астат, барий, теллур, рубидий, сурьма, стронций, олово, иод, индий, цезий, висмут, франций, таллий, радий, полоний, свинец

распределите по группам *s*- и *p*-элементов и напишите электронные конфигурации их незавершенных подуровней. Укажите число валентных электронов у атомов этих элементов.

5.15. Назовите элементы (с указанием символа, порядкового номера, группы и периода), атомы которых имеют следующие электронные конфигурации:

а) $1s^22s^22p^63s^23p^6$,
б) $1s^22s^22p^5$,
в) $1s^22s^22p^63s^2$,
г) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$,
д) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^74s^2$,
е) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^4$.

Постройте схему распределения электронов незавершенных подуровней, укажите их число, а также число неспаренных электронов и электронных пар на этих подуровнях.

5.16. Назовите элементы (с указанием символа, порядкового номсра, группы и периода), атомы которых имеют следующие сокращенные электронные конфигурации:

а) $2s^22p^3$ г) $4s^24p^5$
б) $3s^23p^4$ д) $3d^24s^2$
в) $4s^24p^2$ е) $3d^64s^2$

Постройте полные схемы распределения электронов, укажите общее число подуровней, заполненных хотя бы одним элсктроном, а также число нсспаренных электронов и электронных пар в электронной оболочке.

5.17. Напишите полные и сокращенные электронные конфигурации атомов элементов по указанным координатам в Периодической систсме:

а) 3-й период, IA-группа г) 2-й период, IVA-группа
б) 4-й период, VA-группа д) 4-й период, VБ-группа
в) 4-й период, VIIБ-группа е) 3-й период, IIIA-группа

Постройте схемы распределения электронов незавершенных подуровней и укажите число электронных пар и неспаренных электронов на них.

6. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Общее представление о химической связи. Частицы, участвующие в образовании химической связи. Электроотрицательность элементов в соединениях.

Типы химической связи. Ковалентная связь, ее образование. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи. Электронные формулы молекул.

Полярность ковалентной связи. Валентность с позиции строения молекул. Степень окисления.

Понятие о гибридизации атомных орбиталей; σ- и π-связи. Геометрические формы молекул. Полярпые и неполярные молекулы.

Ионная связь. Металлическая связь. Ионные, молекулярные и атомные кристаллические рсшетки. Водородная связь.

По современным представлениям химическая связь между атомами имеет электростатическую природу. Под *химической связью* понимают электрические силы притяжения, удерживающие частицы друг около друга. Частицы, которые принимают участие в образовании химических связей, могут быть атомами, молекулами или ионами. Каждая химическая связь представляется в структурных формулах *валентной чертой*, например:

H—H	(связь между двумя атомами водорода)
$H_3N—H^+$	(связь между атомом азота молекулы аммиака и катионом водорода)
$(K^+)—(I^-)$	(связь между катионом калия и иодид-ионом).

Химическая связь образуется парой электронов (··), которая в электронных формулах сложных частиц (молекул, сложных ионов) обычно заменяется валентной чертой, в отличие от собственных, неподеленных электронных пар атомов, например:

:F̤̈—F̤̈: ,   H—C̤̈l: ,   H—N̈—H
        |
        H

Химическая связь называется *ковалентной связью*, если она образована путем обобществления пары электронов обоими атомами.

Атомы, вступающие в химическую связь, могут отвечать одинаковой или разной *электроотрицательности* элементов, т.е. способности удерживать около себя электроны (см. Приложение 2). Неметаллы обладают высокой электроотрицательностью, металлы – низкой электроотрицательностью. В каждом периоде Периодической системы электроотрицательность элементов увеличивается при возрастании порядкового номера (слева направо), в каждой группе Периодической системы электроотрицательность уменьшается при возрастании порядкового номера (сверху вниз). Элемент **фтор** F обладает наивысшей, а элемент **цезий** Cs – наинизшей электроотрицательностью среди элементов 1–6-го периодов.

Общая электронная пара между двумя атомами не всегда находится в равном владении обоими атомами. В молекуле F_2 оба атома фтора имеют одинаковую электроотрицательность, следовательно, обладание электронной парой для них одинаково. Такую химическую связь называют *неполярной*, так как у каждого атома фтора *электронная плотность* одинакова и может быть условно разделена между ними поровну:

:F̤̈·|·F̤̈:

В этом случае говорят, что степень окисления фтора в молекуле F_2 равна нулю (0), поскольку у свободного атома фтора и у каждого атома фтора в молекуле F_2 имеется по 7 валентных электронов.

В молекуле хлороводорода HCl химическая связь уже *полярна*, так как электронная плотность на атоме хлора (элемента с большей электроотрицательностью) значительно

выше, чем на атоме водорода:

$$H|\cdot\cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

В этом случае говорят, что степень окисления хлора равна (−I), имея в виду, что у свободного атома хлора 7 валентных электронов, а в молекуле HCl их уже условно 8. Степень окисления водорода равна (+I), и молекула в целом нейтральна.

Ковалентная связь, например H—H, может быть образована путем обобществления валентных электронов двух нейтральных атомов:

$$H\cdot + \cdot H^- \rightarrow H{-}H, \text{ или } H\cdot\cdot H$$

Такой механизм образования связи называется *обменным*, или равноценным.

По другому механизму ковалентная связь (H—H) возникает при обобществлении электронной пары гидрид-иона H^- катионом водорода H^+:

$$H^+ + :H^- \rightarrow H{-}H, \text{ или } H\cdot\cdot H$$

Катион H^+ тогда называют *акцептором*, а анион H^- – *донором* электронной пары. Механизм образования ковалентной связи в этом случае будет *донорно-акцепторным*, или *координационным*.

Аналогично при образовании ковалентной связи между атомом азота молекулы аммиака NH_3 и катионом H^+ атом азота – донор, а катион водорода – акцептор электронной пары:

$$H^+ + :\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}}{-}H \rightarrow \left[H{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}}{-}H\right]^+, \text{ или } \left[H\cdot\cdot\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{:}{\underset{:}{N}}}}\cdot\cdot H\right]^+$$

В образующемся катионе аммония NH_4^+ все четыре связи N—H равноценны (одинаковы), и уже нельзя указать тот атом водорода, который был акцептором при образовании четвертой связи N—H. Степень окисления азота в молекуле NH_3 и в катионе NH_4^+ одинакова и равна (−III): $(N^{-III}H_3^{I})^0$ и $(N^{-III}H_4^{I})^+$.

Основываясь на электронных формулах сложных частиц (молекул, ионов), можно определить валентность каждого атома. С точки зрения строения молекул валентность атома в сложной частице – это число общих электронных пар у этого

атома в данной частице (по одной на каждую связь), т. е. число σ-связей (см. ниже), которые этот атом образовал с другими атомами при формировании сложной частицы.

Например, в молекуле F_2(F—F) валентность каждого атома F равна 1; в молекуле HCl валентность атома H и атома Cl равна 1; в молекуле NH_3 валентность атома N равна 3, а в катионе NH_4^+ – равна 4 при одинаковой валентности атома H, равной 1.

Ковалентная связь между атомами образуется при перекрывании атомных орбиталей; например, 1*s*-орбиталей при образовании связи H—H, 2*p*-орбиталей – при образовании связи F—F, 1*s*-орбитали атома H и 3*p*-орбитали атома Cl при образовании связи H—Cl:

H H F F H Cl

$1s^{①}$ $1s^{①}$ $2s^2 2p^2 p^2 p^{①}$ $2s^2 2p^2 p^2 p^{①}$ $1s^{①}$ $3s^2 3p^2 p^2 p^{①}$

(неспаренные электроны перекрываемых орбиталей обведены кружком). Обратите внимание, что при образовании химических связей всегда происходит сдвиг электронной плотности в направлении перекрывания, а это приводит к изменению формы орбиталей по сравнению с их состоянием в свободном атоме (ср. с рис. 2).

Перекрывание атомных орбиталей при формировании двухатомных молекул AB (A и B – атомы одного или разных элементов) обязательно приводит к линейной геометрической форме молекул (H—H, F—F, H—Cl). Геометрическая форма многоатомных молекул AB_n(A и B – атомы разных элементов) неочевидна и не вытекает из факта перекрывания конкретных орбиталей.

Образование химических связей в многоатомных молекулах сопровождается не только сдвигом электронной плотности и изменением формы орбиталей, но и изменением распо-

Таблица 1. **Типы гибридизации, геометрическая форма частиц и углы между связями**

Гибридизация	Геометрическая форма	Угол между связями
sp	Линейная	180°
sp^2	Треугольная	120°
sp^3	Тетраэдрическая	109,5°
sp^3d	Тригонально-бипирамидальная	90°, 120°
sp^3d^2	Октаэдрическая	90°

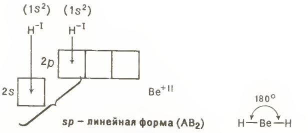


Рис. 4. Определение типа гибридизации и геометрической формы молекулы BeH_2

ложения орбиталей в пространстве у того атома, который образует две или более связей (атом А в молекулах AB_n). Другими словами, происходит *гибридизация* орбиталей атома А. Тип гибридизации и будет определять геометрическую форму молекул AB_n (табл. 1).

Предсказание типа гибридизации проводится на основании донорно-акцепторного механизма образования связи. Например, для молекулы BeH_2 оценивают степени окисления атомов (Be^{+II}, H^{-I}), записывают сокращенные электронные конфигурации условных ионов $Be^{+II}(2s^0 2p^0)$ и $H^{-I}(1s^2)$ и на схеме незавершенных подуровней атома Be^{+II} (в общем виде атома А) показывается образование двух связей Be ← H (Be – акцептор электронной пары, H – донор) (рис. 4). Предполагается, что в момент образования двух связей Be—H у атома Be 2*s*- и 2*p*-орбитали гибридизуются в две *sp*-орбитали:



которые расходятся в пространстве на максимально далекое расстояние (180°). Затем они перекрываются с 1*s*-орбиталями двух атомов H, и образуется линейная молекула BeH_2:



Аналогично предсказываются тип гибридизации и геометрическая форма для молекулы BF_3 и катиона NH_4^+ – *треугольная* (AB_3) и *тетраэдрическая* (AB_4) соответственно (рис. 5) (отметьте, что при образовании катиона NH_4^+ атом N^{-III} играет роль донора электронной пары, а атомы H^{+I} –

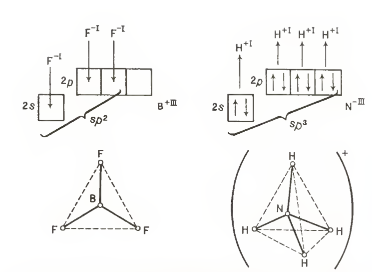


Рис. 5. Определение типа гибридизации и геометрической формы молекулы BF_3 и иона NH_4^+

роль акцептора). Экспериментально доказано, что угол между связями F—B—F равен 120 °C, а угол между связями H—N—H равен 109,5°, все связи B—F в молекуле BF_3 или связи N—H в катионе NH_4^+ имеют равную *длину* и *энергию*, т.е. они равноценны. Таким образом, теория гибридизации подтверждается практикой.

Если у атома A молекулы AB_n имеется неподеленная пара электронов, то ее надо учитывать при определении типа гибридизации (она считается направленной к воображаемому партнеру по связи). Примеры – тетраэдрические молекулы NH_3 и H_2O (рис. 6). Такие тетраэдры называются химически ***незавершенными*** (в некоторых вершинах нет атомов H); кроме того, электростатическое отталкивание атомов H^{+I} от неподеленной пары азота или двух пар кислорода несколько искажает тетраэдр и уменьшает углы между связями H—N—H и H—O—H от значения 109,5° (экспериментальные данные – 107° и 105° соответственно).

Типы гибридизации sp^3d^2 (*октаэдр*) и sp^3d (*тригональная бипирамида*) встречаются у атома S в молекулах SF_6 и SF_4; при образовании связей S—F используются также 3*d*-орбитали атома S, на которых в свободном атоме S электронов нет (рис. 7).

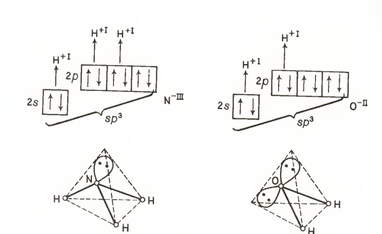


Рис. 6. Определение типа гибридизации и геометрической формы молекул NH_3 и H_2O

Рис. 7. Определение типа гибридизации и геометрической формы молекул SF_6 и SF_4

Обратите внимание на правило, по которому при изображении электронной конфигурации атома в положительной (но не высшей) степени окисления, например S^{+IV}, электроны с подуровней удаляются в порядке понижения энергии (т. е. с *p*-подуровня раньше, чем с *s*-подуровня), а внутри *p*-подуровня – строго *справа налево* с полным освобождением квантовых ячеек; вот почему в атоме S^{+IV} удалены четыре 3*p*-электрона, а пара 3*s*-электронов оставлена. В геометрических формах молекул SF_6 и SF_4 пунктиром показано общее основание для двух квадратных пирамид (в октаэдре SF_6) и для двух тригональных пирамид (в SF_4). Тригональная бипирамида SF_4 является химически незавершенной, в одну из ее вершин направлена неподеленная пара электронов атома S^{+IV}.

В рассмотренных до сих пор частицах атомы создавали *одинарную* связь, изображающуюся одной валентной чертой. Она всегда образуется при перекрывании орбиталей вдоль *оси связи* атом–атом (самый выгодный способ перекрывания). Такие связи носят название σ-связей (H—H, F—F, H—Cl).

Однако два атома между собой могут образовывать и *кратные* связи, т. е. *двойные* и *тройные*. При этом составляющая, образующаяся первой, всегда будет σ-связью (обладает наибольшей прочностью и определяет геометрическую форму молекулы). Вторая и третья составляющие называются π-связями, они образуются при боковом перекрывании любых орбиталей, кроме *s*-орбиталей.

Например, 2*p*-орбитали двух атомов углерода могут сформировать между собой одинарную, двойную и тройную связи. В первом случае образуется остов молекулы этана C_2H_6 (обведен пунктиром):

При двойном связывании атомов углерода первые 2*p*-орбитали создают σ-связь (как показано выше), а вторые – π-связь, в этом случае образуется остов молекулы этилена C_2H_4:

При тройном связывании (одна σ-связь, две π-связи) атомов углерода образуется остов молекулы ацетилена C_2H_2; тройная связь существует и в молекуле азота N_2:

H—C≡C—H (σ, π, π), или H—C≡C—H   :N≡N: (σ, π, π)

Такие кратные связи всегда прочнее, чем одинарные, и разорвать их труднее. Этим часто объясняется химическая инертность веществ, таких, как азот N_2, а также диоксид углерода CO_2.

Отметим еще раз, что геометрическую форму молекулы определяют σ-связи. В молекуле CO_2 (и во всех кислородсодержащих частицах, где атом кислорода связан только с одним атомом другого элемента) атом O^{-II} – донор двух электронных пар, одна из которых идет на формирование σ-связи, а другая – на образование π-связи.

Другие примеры – молекулы SO_3, SO_2 и NO_2, анионы CO_3^{2-}, SO_4^{2-} и SO_3^{2-} (рис. 8).

Обычно вещества с симметричными молекулами химически более пассивны, чем вещества с асимметричными молекулами. Так, реакционная способность диоксида серы SO_2 (незавершенный треугольник) выше, чем триоксида серы SO_3 (правильный треугольник); сульфаты, содержащие симметричный анион SO_4^{2-} (идеальный тетраэдр), химически пассивны по сравнению с сульфитами, содержащими несимметричный анион SO_3^{2-} (незавершенный тетраэдр).

Обратите внимание на молекулу NO_2, в которой у атома N^{+IV} ($2s^1 2p^0$) на одной из sp^2-гибридных орбиталей находится не электронная пара, а неспаренный электрон. Такие молекулы особенно реакционноспособны, их называют *радикалами*. В органической химии радикалами являются метил $—CH_3$, этил $—C_2H_5$ и многие другие.

Молекулы, которые образованы атомами одного и того же элемента, всегда будут *неполярными*, как неполярны и сами связи в них. Так, молекулы H_2, F_2, N_2 – неполярные молекулы.

Молекулы, которые образованы атомами разных элементов, могут быть полярными и неполярными. Это зависит от их геометрической формы. Если форма симметрична, то молекула *неполярна* (BeH_2, BF_3, CH_4, CO_2, SO_3). Если форма асимметрична (из-за наличия неподеленных пар электронов), то молекула будет *полярной* (NH_3, H_2O, SO_2, NO_2). При замене одного из боковых атомов в симметрич-

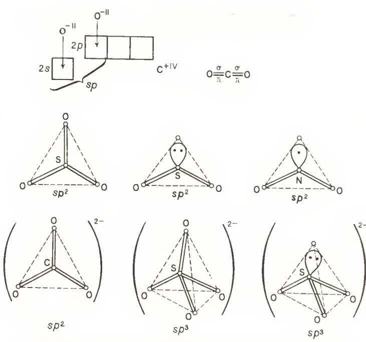


Рис. 8. Определение типа гибридизации молекулы CO_2 и геометрические формы некоторых кислородсодержащих частиц

ной молекуле на атом другого элемента также происходит искажение геометрии и появление полярности, например в следующих производных неполярного метана CH_4: CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$.

Полярность несимметричной по форме молекулы вытекает из полярности ковалентных связей между атомами элементов с разной электроотрицательностью. Как отмечалось выше, происходит частичный сдвиг электронной плотности вдоль оси связи к атому более электроотрицательного элемента, например, $H^{\delta+} \rightarrow Cl^{\delta-}$, $B^{\delta+} \rightarrow F^{\delta-}$, $C^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}$, $N^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}$ (δ – частичный электрический заряд на атомах). Чем больше разность электроотрицательностей элементов, тем выше абсолютное значение заряда δ и тем более полярной будет ковалентная связь.

В симметричных по форме молекулах (например, BF_3) «центры тяжести» отрицательного ($\delta-$) и положительного

заряда (δ+) совпадают, а в несимметричных молекулах (например, NH_3) – не совпадают:

Вследствие этого в несимметричных молекулах образуется *электрический диполь* – разнесенные на некоторое расстояние в пространстве разноименные заряды, например в молекуле воды (рис. 9).

Химическая связь может возникнуть и при электростатическом притяжении двух разноименных ионов – катиона и аниона, например, K^+ и I^-. Перекрывание атомных орбиталей в этом случае незначительно, и электронная плотность остается распределенной крайне неравномерно; недостаток ее будет у атома калия, а избыток – у атома иода. Такую связь (K^+)—(I^-) называют *ионной связью* и рассматривают как предельный случай ковалентной связи. Общая пара электронов ионной связи находится практически во владении у аниона. Обычно такая связь создается между атомами элементов с большой разностью их электроотрицательностей, например, в соединениях CsF, NaBr, K_2O, Rb_2S, Li_3N и др. Все эти соединения при комнатных условиях представляют собой кристаллические вещества, которые объединяют общим названием *ионные кристаллы* (кристаллы, построенные из катионов и анионов).

Известен еще один вид связи, называемый *металлической связью*, в которой валентные электроны так непрочно удерживаются атомами, что фактически не принадлежат конкретным атомам. Само название показывает, что такой

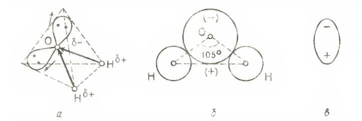


Рис. 9. Электрический диполь в молекуле воды:
а – полярность связи в молекуле; *б* – проекция на плоскость; *в* – условное изображение

тип связи осуществляется в металлах, например в твердом алюминии или в жидкой ртути; эти вещества характеризуются высокой электропроводностью.

В твердом агрегатном состоянии у веществ могут образоваться не только *ионные кристаллические решетки* (решетки ионных кристаллов типа NaCl), но также *молекулярные* и *атомные*. Так, твердый иод и твердый диоксид углерода (сухой лед) имеют молекулярные решетки, в узлах которых находятся молекулы I_2 и CO_2 соответственно, а алмаз и графит – атомные решетки, имеющие в узлах атомы углерода C и отличающиеся расположением этих узлов в пространстве.

При изучении многих веществ были обнаружены так называемые *водородные связи*. Например, молекулы HF в жидком фтороводороде связаны между собой водородной связью (обозначается тремя точками):

$$\cdots H{-}F\cdots H{-}F\cdots H{-}F\cdots$$

Аналогично связаны молекулы H_2O в жидкой воде и в твердом льду, а также молекулы NH_3 и H_2O между собой в *межмолекулярном соединении* – гидрате аммиака $NH_3 \cdot H_2O$:

```
                                  H
                                  |
···H—O···H—O···            H—N···H—O
     |       |                    |       |
     H       H                    H       H
```

Водородная связь образуется за счет сил электростатического притяжения полярных молекул друг к другу, особенно когда они содержат атомы сильно электроотрицательных элементов (F, O, N); например, водородные связи образуют HF, H_2O и NH_3, но не образуют их аналоги HCl, H_2S и PH_3.

Водородные связи малоустойчивы и разрываются довольно легко (например, при плавлении льда и кипении воды), но так как на разрыв этих связей требуется все же затратить некоторую дополнительную энергию, то температуры плавления и кипения веществ с водородными связями между молекулами оказываются значительно выше, чем у подобных веществ, но без водородных связей. Например:

	$t_{пл}$	$t_{кип}$		$t_{пл}$	$t_{кип}$
HF	−83,36 °C	+19,52 °C	H_2O	0,00 °C	+100,00 °C
HCl	−114,00 °C	−85,08 °C	H_2S	−85,54 °C	−60,35 °C

(в HF и H_2O есть водородные связи, а в HCl и H_2S их нет).

Многие органические соединения также образуют водородные связи, важную роль водородная связь играет в биологических процессах.

Упражнения

6.1. Изобразите электронные формулы следующих молекул: Cl_2, Li_2, P_2, HF, H_2O, PH_3, CH_4, H_2O_2. Укажите полярные и неполярные связи. Определите валентность атомов и степень окисления элементов.

6.2. Проставьте степени окисления всех элементов в соединениях:

CO, CO_2, OF_2, SiO_2, P_4O_{10}, I_2O_5, IF_7, NF_3, Cl_3N, CS_2, $C(S)O$, CCl_4, PCl_3, PBr_5, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, Ca_2Si, Sb_2S_5, Tl_2O_3, $HgCl_2$, Hg_2Cl_2, H_3PO_4, $HClO_3$, $HClO_4$, $Al(OH)_3$, $AlO(OH)$, $K_2Cr_2O_7$, $Cu(NO_3)_2$, $NaHCO_3$, $Co_2SO_4(OH)_2$, NH_4NO_3, NH_4NO_2.

6.3. Проставьте степени окисления элементов в следующих ионах:

NH_4^+, NF_4^+, NH_2^-, VO^{2+}, VO_2^+, CN^-, OH^-, HS^-, ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, $H_2P_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, CrO_4^{2-}.

6.4. Изобразите образование:

а) молекулы Cl_2 из двух атомов Cl^0;

б) молекулы I_2 из катиона I^+ и аниона I^-;

в) катиона H_3O^+ из катиона H^+ и молекулы H_2O.

Какова валентность и степень окисления каждого атома в полученных частицах? Для случаев (б) и (в) укажите донор и акцептор электронной пары.

6.5. Составьте молекулярные формулы соединений между:

а) кислородом в степени окисления (−II) и железом в степенях окисления (+II), (+III) или (+VI);

б) азотом (+I), (+II), (+III), (+IV) или (+V) и кислородом (−II);

в) германием (+IV) и серой (−II) или хлором (−I).

6.6. Для следующих частиц определите тип гибридизации атомных орбиталей, изобразите и назовите геометрическую форму:

CCl_4, BeF_2, BCl_3, SiF_4, SeF_4, SeF_6, OF_2, PCl_3, PCl_4^+, PCl_5, PCl_6^-, AlF_3, AlF_4^-, AlF_6^{3-}, H_3O^+, PH_4^+, SiO_4^{4-}, NO_3^-, NO_2^-, ClO_4^-, ClO_3^-.

Укажите, будут ли нейтральные частицы (молекулы) полярными или неполярными.

6.7. В соответствии с положением элементов в Периодической системе составьте молекулярные формулы ионного фторида и ковалентного оксида, имеющие наименьшие молярные массы. В этих соединениях рассчитайте массовую долю фтора и кислорода. Для ковалентного оксида определите его истинную формулу в

жидком состоянии, если истинная молярная масса равна 72 г/моль. Ответ: LiF (F 73%), H_2O (O 89%), $(H_2O)_4$.

6.8. Сообразуясь с положением элементов в Периодической системе, составьте молекулярную формулу ионного соединения азота с некоторым элементом, имеющим наименьшую молярную массу. Известно, что при взаимодействии этого соединения с горячей водой образуются гидроксид элемента и некоторый газ, плотность которого по водороду равна 8,5. Определите молекулярную формулу газа. Ответ: Li_3N, газ NH_3.

7. ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Растворы. Растворители и растворенные вещества. Состав растворов. Массовая доля и молярная концентрация растворенного вещества. Приготовление растворов заданного состава.

Процесс растворения твердых веществ в воде. Насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные растворы. Растворимость веществ. Хорошо растворимые, малорастворимые и практически нерастворимые вещества. Разбавленные и концентрированные растворы.

Тепловые эффекты при растворении. Химическая теория растворов Д. И. Менделеева. Гидратация растворенного вещества. Кристаллогидраты.

Раствором называют гомогенную систему, состоящую из двух или более веществ, содержание которых можно изменять в определенных пределах без нарушения однородности.

Жидкие растворы (в дальнейшем будем говорить просто «растворы») состоят из жидкого *растворителя* (чаще всего воды) и *растворенного вещества*, которое до смешения с растворителем могло быть твердым (KBr), жидким (H_2SO_4) или газообразным (CO_2). Состояние веществ в водном растворе обозначается (р), например $KBr_{(p)}$.

Состав растворов обычно передается содержанием в нем растворенного вещества в виде массовой доли или молярной концентрации.

Массовая доля w_B растворенного вещества B — это отношение его массы m_B к массе раствора $m_{(p)}$:

$$w_B = m_B / m_{(p)}. \qquad (26)$$

Масса раствора равна сумме масс растворенного вещества и воды:

$$m_{(p)} = m_B + m_{H_2O}. \qquad (27)$$

Массовую долю растворенного вещества выражают в долях единицы или в процентах. Например, если в 100 г раствора находится 1 г KBr, то $w_{KBr} = 0,01$ (1%). Такой раствор называют однопроцентным.

Для приготовления 100 г 1%-го раствора KBr смешивают 1 г этой соли и 99 г воды. Поскольку плотность воды при

комнатной температуре можно принять равной 1 г/мл (или 1000 г/л), то удобнее отмерить 99 мл воды и добавить навеску (1 г) соли.

Молярная концентрация c_B растворенного вещества В – это отношение количества этого вещества n_B к объему раствора $V_{(p)}$:

$$c_B = n_B / V_{(p)}. \tag{28}$$

Единица молярной концентрации – моль/л.

Например, если в 1 л раствора содержится 1 моль KBr, то $c_{KBr} = 1$ моль/л. Такой раствор называют одномолярным и обозначают 1М. Аналогично записи 0,1М, 0,01М и 0,001М означают деци-, санти- и миллимолярный растворы.

Для приготовления 1 л 1М раствора KBr необходимо взять навеску соли с количеством вещества 1 моль (т. е. 119 г), растворить ее в воде объемом, например, 0,5 л (т. е. обязательно меньше 1 л) и затем довести объем раствора до 1 л добавлением воды.

Объем раствора $V_{(p)}$ при данной температуре связан с массой раствора $m_{(p)}$ и его плотностью $\rho_{(p)}$ отношением:

$$V_{(p)} = m_{(p)} / \rho_{(p)}. \tag{29}$$

Например, 100 г 10%-го раствора KBr (или 0,9М раствора KBr) с плотностью 1,074 г/мл (1074 г/л) при 20 °С имеет объем 93 мл (0,093 л).

Способность вещества переходить в раствор не беспредельна. Большинство растворяющихся в воде веществ являются твердыми. Рассмотрим процесс растворения твердого вещества (обычно соли или гидроксида) в воде.

При введении в стакан с водой ($T = \text{const}$) первые порции вещества полностью растворяются и образуется *ненасыщенный* раствор. В таком растворе возможно растворение следующих порций до тех пор, пока вещество не перестанет переходить в раствор и часть его останется в виде осадка (например, KBr) на дне стакана (рис. 10).

Такой раствор называют *насыщенным*. Между веществом в насыщенном растворе и веществом в осадке устанавливается состояние гетерогенного равновесия:

$$KBr_{(т)} \rightleftarrows KBr \text{ (насыщенный раствор)}$$

Частицы растворенного вещества переходят через поверхность раздела из осадка в раствор и обратно, при этом состав насыщенного раствора остается постоянным при $T = \text{const}$.

Содержание вещества в насыщенном растворе количественно характеризует *растворимость* этого вещества. Обычно растворимость выражается массой растворенного вещества, приходящейся на 100 г воды; например, 65,2 г KBr/100 г воды при 20 °С. Следовательно, если ввести в 100 г воды при 20 °С 70 г твердого бромида калия, то 65,5 г его перейдет в раствор (который будет насыщенным), а 4,8 г твердого KBr (избыток) останется на дне стакана.

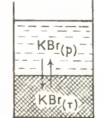


Рис. 10. Гетерогенное равновесие в насыщенном растворе бромида калия

Иногда при приготовлении раствора в особых условиях (осторожное охлаждение горячего ненасыщенного раствора) вещество не образует осадка, хотя его растворимость уже превышена. Такие растворы называют *пересыщенными*. Они обычно неустойчивы – при введении «затравки» (кристаллика вещества) избыточное количество растворяемого вещества (по сравнению с его растворимостью) выпадает в осадок и образуется насыщенный раствор.

Итак, всегда содержание растворенного вещества в насыщенном растворе равно, в ненасыщенном растворе меньше и в пересыщенном растворе больше его растворимости при данной температуре. Так, раствор, приготовленный при 20 °С из 100 г воды и 19,2 сульфата натрия Na_2SO_4 – насыщенный (растворимость Na_2SO_4 равна 19,2 г/100 г H_2O при 20 °С), 15,7 г Na_2SO_4 – ненасыщенный, 20,3 г Na_2SO_4 – пересыщенный.

В соответствии со значениями растворимости различают вещества: *хорошо растворимые*, масса которых в насыщенном растворе соизмерима с массой растворителя (например, бромид калия KBr – это хорошо растворимое вещество, его растворимость равна 65,2 г/100 г H_2O), *малорастворимые*, масса которых в насыщенном растворе значительно меньше, чем масса растворителя (например, сульфат кальция $CaSO_4$ – малорастворимое вещество, так как его растворимость составляет всего 0,206 г/100 г воды при 20 °С), и *практически нерастворимые*, масса которых в насыщенном растворе

пренебрежимо мала по сравнению с массой растворителя (например, хлорид серебра(I) $AgCl$ – это практически нерастворимое вещество, поскольку его растворимость при 20 °C составляет всего 0,00019 г/100 г H_2O).

Качественная растворимость различных веществ в воде при комнатной температуре приведена в Приложении 3. В нем хорошо растворимым, малорастворимым и практически нерастворимым веществам отвечает образование более чем 0,1M, 0,1–0,001M и менее чем 0,001M насыщенных растворов соответственно. Например, при 20 °C бромид калия KBr (хорошо растворимое вещество) образует 4,6M, сульфат кальция $CaSO_4$ (малорастворимое вещество) – 0,015M и хлорид серебра(I) (практически нерастворимое вещество) – 0,0000134M насыщенные растворы.

Растворы, которые содержат малое количество растворенного вещества, часто называют *разбавленными* растворами, а растворы с высоким содержанием растворенного вещества – *концентрированными*. Так, 1% KBr и 0,1M KBr – это разбавленные растворы, а 32% KBr и 4,3M KBr – это концентрированные растворы. Очевидно, что концентрированные растворы могут образовать только хорошо растворимые вещества, а разбавленные растворы – вещества с любой растворимостью.

В лабораторной практике часто приходится готовить разбавленный раствор вещества B с массовой долей w'_B и массой $m'_{(p)}$ из концентрированного раствора того же вещества (с характеристиками w''_B, $m''_{(p)}$) путем разбавления последнего водой. При этом масса растворенного вещества при разбавлении не изменяется

$$m_B = w'_B m'_{(p)} = w''_B m''_{(p)}. \qquad (30)$$

Масса добавленной воды равна

$$m_{доб. H_2O} = m'_{(p)} - m''_{(p)}. \qquad (31)$$

Растворимость твердых веществ обычно увеличивается с ростом температуры (KBr, $NaCl$) и лишь для некоторых веществ ($CaSO_4$, Li_2CO_3) наблюдается обратное:

Растворимость, г/100 г H_2O	Температура, °C				
	0	20	50	80	100
KBr	53,5	65,2	80,8	94,6	103,3
$NaCl$	35,7	35,9	36,8	38,1	39,4
$CaSO_4$	0,176	0,206	0,180	0,102	0,066
Li_2CO_3	1,54	1,33	1,08	0,85	0,72

Растворимость газов при повышении температуры падает, а при повышении давления растет; например, при давлении 1 атм (~ 0,1 МПа) растворимость аммиака составляет 52,6 (20 °С) и 15,4 г/100 г H_2O (80 °С), а при 20 °С и 9 атм (~ 0,9 МПа) она равна 93,5 г/100 г H_2O.

Процесс растворения твердого (кристаллического) вещества в воде сопровождается разрушением кристаллической решетки (затрата энергии в форме теплоты, $-Q_{кр}$) и *гидратацией* – образованием гидратов $B \cdot nH_2O$, т. е. соединений переменного состава между частицами растворенного вещества и молекулами воды (выделение теплоты, $+Q_{гидр}$). В результате общий тепловой эффект растворения равен:

$$Q_{(р)} = -Q_{кр} + Q_{гидр}.$$

Если тепловой эффект растворения положительный $[Q_{(р)} > 0]$, то после растворения вещества раствор становится теплее (например, для $AlCl_3$), если же тепловой эффект растворения отрицательный $[Q_{(р)} < 0]$, то раствор становится холоднее (а иногда температура может опуститься ниже 0 °С, например для $NaNO_3$ и NH_4NO_3). В редких случаях $[Q_{(р)} \approx 0]$ температура раствора остается постоянной (например, для NaCl). Переход жидких и газообразных веществ также сопровождается гидратацией их молекул.

Таким образом, растворение – это физико-химический процесс разрушения связей в исходных веществах и образования новых связей в гидратах. Это положение является основным содержанием *химической теории растворов* Д. И. Менделеева.

Многие гидраты оказываются настолько устойчивыми, что не разрушаются и при полном выпаривании раствора. Так, известны твердые *кристаллогидраты*:

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	– пентагидрат сульфата меди(II)
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	декагидрат карбоната натрия
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	додекагидрат сульфата алюминия-калия

Если для приготовления раствора используют не безводное вещество, а его кристаллогидрат $B \cdot n H_2O$, то следует учитывать при расчетах воду, которая входит в состав кристаллогидрата (кр). Массу кристаллогидрата $m_{кр}$ определяют по формуле, производной от уравнения (17):

$$\frac{m_{кр}}{n_{кр} M_{кр}} = \frac{m_B}{n_B M_B} = \frac{m_{кр.H_2O}}{n_{кр.H_2O} M_{H_2O}}, \qquad (32)$$

где $M_{кр}$ – молярная масса кристаллогидрата; $m_В$ – расчетная масса вещества в растворе заданного состава; $n_В$ и $n_{кр.H_2O}$ – количество безводного вещества и воды в 1 моль кристаллогидрата.

Определение массы воды m_{H_2O}, которую необходимо добавить к рассчитанной массе кристаллогидрата для приготовления раствора заданного состава с массой $m_{(р)}$, проводят по формуле:

$$m_{H_2O} = m_{(р)} - m_{кр}, \qquad (33)$$

производной от равенства (27).

Упражнения

7.1. Укажите, какие из перечисленных ниже смесей являются растворами:

а) капли воды + воздух
б) порошок мела + вода
в) сажа + воздух
г) сплав золота и серебра
д) капли жидкого масла + вода
е) пузырьки воздуха + мыльный раствор
ж) смесь азота и кислорода.

7.2. Что произойдет при кипячении ненасыщенного раствора некоторой соли на воздухе?

7.3. Путем выпаривания воды из 222,2 г насыщенного раствора сульфата калия получено 22,2 г безводной соли. Найдите (устно) растворимость K_2SO_4 в воде Ответ: 11,1 г/100 г H_2O.

7.4. Растворимость дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ равна 12,5 г/100 г H_2O при 20 °C. Установите (устно), какова будет масса насыщенного раствора, если для приготовления его использовано 400 г воды. Ответ: 450 г.

7.5. Приготовлен насыщенный раствор бромида калия при 20 °C. Укажите два способа, с помощью которых из него можно приготовить ненасыщенный раствор (при ответе используйте таблицу растворимости в тексте этого раздела).

7.6. Приготовлен ненасыщенный раствор бромида калия при 80 °C. Укажите два способа, с помощью которых из него можно приготовить насыщенный раствор.

7.7. Приготовлен раствор из 1,05 г карбоната лития и 100 г воды при 50 °C. Используя таблицу растворимости в тексте этого раздела, ответьте:

а) какой раствор приготовлен – насыщенный или ненасыщенный;

б) каким станет этот раствор при нагревании до 80 °C и при охлаждении до 20 °C;

в) каким может стать этот раствор при испарении из него части воды при 50 °C;

г) какая масса соли выпадет в осадок из 202,16 г насыщенного при 50 °C раствора, если его нагреть до 80 °C Ответ: 0,46 г

7.8. Используя таблицу растворимости в тексте этого раздела, определите (устно), какую наименьшую массу воды необходимо взять для полного растворения 0,306 г сульфата кальция при 80 °C Ответ: 300 г.

7.9. Насыщенный раствор углекислого газа прокипятили. Изменится ли (да, нет) при этом содержание растворенного вещества? Если Ваш ответ положительный, то укажите, увеличится содержание или уменьшится.

7.10. Почему для получения прохладительного напитка – «газированной воды» используют баллоны, в которых давление углекислого газа значительно выше атмосферного?

7.11. Можно ли насыщенный раствор любой соли считать концентрированным, а ненасыщенный раствор – разбавленным? Дайте мотивированный ответ, приведите примеры.

7.12. Какой раствор может находиться в контакте с кристаллами растворенного вещества: а) ненасыщенный; б) насыщенный; в) пересыщенный?

7.13. Выпаривают растворы $CuSO_4$, Na_2CO_3 и $KAl(SO_4)_2$ до образования осадков. Укажите их состав.

7.14. В 1 л водного раствора содержится 0,5 моль растворенного вещества. Определите (устно) число гидратированных частиц вещества в растворе. Ответ: $3 \cdot 10^{23}$ частиц.

7.15. Из раствора (см. упражнение 7.14) отобрали пробу объемом 250 мл. Определите (устно) число гидратированных частиц вещества в пробе. Ответ: $7{,}5 \cdot 10^{22}$ частиц.

7.16. Можно ли приготовить: а) 10%-й, б) 0,1М раствор любой соли? Дайте мотивированный ответ, приведите примеры.

7.17. Укажите (устно), можно ли приготовить 0,408%-й раствор сульфата калия, смешивая 0,305%-й и 0,103%-й растворы этого вещества?

7.18. Смешали равные массы 10%-го и 30%-го растворов азотной кислоты. Получится ли 40%-й раствор?

7.19. Если Ваш ответ в упражнении 7.18 отрицательный, то определите (устно) массовую долю азотной кислоты в конечном растворе. Ответ: 20%.

7.20. Укажите (устно), можно ли приготовить 0,83М раствор хлорида аммония, смешивая 0,3М и 0,53М растворы этого вещества.

7.21. Смешали 1 л 1М раствора и 1 л 3М раствора серной кислоты. Получится ли 4М раствор?

7.22. Если Ваш ответ в упражнении 7.21 отрицательный, то определите (устно) молярную концентрацию серной кислоты в конечном растворе. Ответ: 2 моль/л.

7.23. По таблице (Приложение 3) рассмотрите растворимость в воде:

а) солей натрия и калия;

б) галогенидов лития и натрия;

в) сульфатов и карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов;

г) нитратов металлов;

д) гидроксидов металлов;

е) соединений свинца(II) и серебра(I).

У каких катионов все указанные в таблице соли хорошо растворимы, а у каких – многие соли малорастворимы (или практически нерастворимы)? У каких анионов большинство солей хорошо растворимо в воде? Гидроксиды каких металлов хорошо растворимы в воде?

8. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. РЕАКЦИИ ОБМЕНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Теория электролитической диссоциации. Неэлектролиты и электролиты. Гидратация ионов. Диссоциация в воде веществ с ионными и ковалентными связями. Сильные и слабые электролиты.

Электролитическая диссоциация кислот, оснований и солей в водном растворе (кислотная, нейтральная и щелочная среда).

Электролитическая диссоциация воды. Водородный и гидроксильный показатели. Степень диссоциации слабых электролитов. Расчет pH в растворах слабых кислот и оснований.

Реакции обмена в водном растворе с участием электролитов. Условия необратимости реакций обмена. Ионные уравнения реакций.

Общее понятие о гидролизе. Обратимый гидролиз солей – гидролиз по катиону и гидролиз по аниону. Изменение нейтральности среды в растворах гидролизующихся солей.

Степень гидролиза различных анионов и катионов. Увеличение и уменьшение степени гидролиза солей.

Необратимый гидролиз бинарных соединений.

Электролитическая диссоциация. Растворение любого вещества в воде сопровождается образованием гидратов. Если при этом в растворе не происходит формульных изменений у частиц растворенного вещества, то такие вещества относят к *неэлектролитам*. Ими являются, например, газ азот N_2, жидкость хлороформ $CHCl_3$, твердое вещество сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$, которые в водном растворе существуют в виде гидратов их молекул $N_2 \cdot nH_2O$, $CHCl_3 \cdot nH_2O$ и $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot nH_2O$.

Известно, однако, много веществ (в общем виде MA), которые после растворения в воде и образования гидратов молекул $MA \cdot nH_2O$ претерпевают существенные формульные изменения. Результатом является появление в растворе гидратированных ионов – *катионов* $M^+ \cdot nH_2O$ и анионов $A^- \cdot nH_2O$. Такие вещества относят к *электролитам*.

Процесс появления гидратированных ионов в водном растворе называется *электролитической диссоциацией* (С. Аррениус, 1887 г.).

Электролитическая диссоциация ионных кристаллических веществ $(M^+)(A^-)$ в воде является необратимой реакцией:

$$(M^+)(A^-) = M^+ + A^-.$$

Такие вещества относят к *сильным электролитам*; ими являются многие основания и соли, например:

$$Ba(OH)_2 = Ba^{2+} + 2OH^-,$$

$K_2SO_4 = 2K^+ + SO_4^{2-}$,

$Na_2S = 2Na^+ + S^{2-}$.

В разбавленном водном растворе сильного электролита мы обнаружим гидратированные ионы этого вещества.

Электролитическая диссоциация для веществ МА, состоящих из полярных ковалентных молекул, является обратимой реакцией:

$MA \rightleftarrows M^+ + A^-$.

Такие вещества относят к *слабым электролитам*; ими являются многие кислоты и некоторые основания, например:

а) $HNO_2 \rightleftarrows H^+ + NO_2^-$;

б) $CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$;

в) $H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$ (1-я ступень),

$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$ (2-я ступень);

г) $NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$.

В разбавленных водных растворах слабых электролитов мы всегда обнаружим как исходные молекулы, так и продукты диссоциации – гидратированные ионы.

Некоторые кислоты диссоциируют в водном растворе почти полностью и их также относят к сильным электролитам:

$HClO_4 = H^+ + ClO_4^-$,

$HNO_3 = H^+ + NO_3^-$,

$HBr = H^+ + Br^-$.

Приведем в соответствии с теорией электролитической диссоциации определения кислот, оснований и солей.

Кислоты – это электролиты, которые при диссоциации поставляют в водный раствор катионы водорода и никаких других положительных ионов не образуют:

$HClO \rightleftarrows H^+ + ClO^-$,

$H_2SO_4 = 2H^+ + SO_4^{2-}$.

К *сильным кислотам* относятся HCl, HBr, HI, $HClO_4$, $HClO_3$, $HBrO_3$, HIO_3, H_2SO_4, H_2SeO_4, $HMnO_4$ и некоторые другие. *Слабые кислоты* – это H_3PO_4, HNO_2, HF, H_2CO_3, H_2S, HClO, HCN и др. (подробнее см. ниже).

Основания – это электролиты, которые при диссоциации поставляют в водный раствор гидроксид-ионы и никаких

других отрицательных ионов не образуют:

$KOH = K^+ + OH^-$

(диссоциация малорастворимых оснований практического значения не имеет – см. ниже).

К *сильным основаниям* (*щелочам*) относятся NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$ и некоторые другие. Самым известным *слабым основанием* является гидрат аммиака $NH_3 \cdot H_2O$.

Средние соли – это электролиты, которые при диссоциации поставляют в водный раствор любые катионы, кроме H^+, и любые анионы, кроме OH^-:

$Al_2(SO_4)_3 = 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$.

Однако избыток катионов H^+ или анионов OH^- (по сравнению с их количеством в чистой воде, см. ниже) может появиться в водных растворах многих средних солей в результате обратимого гидролиза либо по катиону, либо по аниону (о гидролизе подробнее см. ниже):

а) *диссоциация* $Zn(NO_3)_2 = Zn^{2+} + 2NO_3^-$,

гидролиз $Zn^{2+} + H_2O \rightleftarrows ZnOH^+ + H^+$, $pH < 7$;

б) *диссоциация* $K_2CO_3 = 2K^+ + CO_3^{2-}$,

гидролиз $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$, $pH > 7$

(о записях $pH < 7$ и $pH > 7$ см. ниже).

Кислые соли диссоциируют полностью, как и средние соли:

а) $KH_2PO_4 = K^+ + H_2PO_4^-$;

б) $KHCO_3 = K^+ + HCO_3^-$.

Далее либо ее *гидроанион* (анион кислоты, содержащий водород) диссоциирует как кислота, т.е. протекает как бы очередная ступень диссоциации слабой кислоты (если степень диссоциации по этой ступени достаточно большая, как у иона $H_2PO_4^-$, см. ниже) и тогда в водном растворе появляется избыток ионов H^+

а) $H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$, $pH < 7$,

либо гидроанион подвергается обратимому гидролизу (см. ниже) и тогда появляется избыток ионов OH^-:

б) $HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$, $pH > 7$.

Поэтому название этой группы солей – кислые вовсе не предполагает, что все кислые соли будут вести себя в растворе как кислоты (подобно KH_2PO_4, $KHSO_3$, $KHCrO_4$ и др.), некоторые кислые соли проявляют свойства оснований (как соли K_2HPO_4, $KHCO_3$, NaHS и др.).

Основные соли, например, MgCl(OH) и $Cu_2CO_3(OH)_2$ в своем большинстве практически нерастворимы в воде и обсуждать их поведение в водном растворе невозможно.

Двойные соли – это электролиты, которые при диссоциации, в отличие от средних солей, поставляют в водный раствор два любых типа катионов, кроме H^+:

$$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 = Fe^{2+} + 2NH_4^+ + 2SO_4^{2-}.$$

Конечно, если катионы или анион таких солей подвергаются обратимому гидролизу, то в растворе появится некоторый избыток ионов H^+ или OH^-. В нашем примере двойной соли оба катиона гидролизуются и создают избыток ионов H^+:

$$Fe^{2+} + H_2O \rightleftarrows FeOH^+ + H^+, \qquad pH < 7,$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H^+, \qquad pH < 7.$$

Водные растворы кислот, вследствие их электролитической диссоциации, содержат избыточную концентрацию катионов водорода H^+ и окрашивают специальные вещества – *индикаторы* в характерный цвет. Так, лакмус окрашивается в растворе сильной кислоты в красный цвет. Другими словами, красная окраска лакмуса свидетельствует о *кислотной среде*.

Водные растворы оснований, вследствие их электролитической диссоциации, содержат избыточную концентрацию анионов OH^- и окрашивают лакмус в синий цвет. Поэтому при добавлении лакмуса к *щелочному раствору* он приобретает синюю окраску, что доказывает наличие *щелочной среды* в данном растворе.

Водные растворы нейтральны, если не содержат большого избытка катионов H^+ или анионов OH^-. *Нейтральная среда* отвечает всегда чистой воде, а также встречается в растворах негидролизующихся солей, например KNO_3 и Na_2SO_4 (см. ниже).

Сама вода является электролитом, хотя и очень слабым; при ее электролитической диссоциации образуются равные количества катионов водорода H^+ и гидроксид-ионов OH^-:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

(катионы водорода сразу реагируют с водой, образуя *катионы оксония:* $H^+ + H_2O = H_3O^+$, но для простоты оставляют запись H^+).

Концентрации катионов H^+ и анионов OH^- в чистой воде весьма малы и составляют $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л при 25 °C.

Содержание катионов H^+ и анионов OH^- выражают обычно через *водородный показатель* pH и *гидроксильный показатель* pOH:

$$pH = -\lg[H^+], \qquad pOH = -\lg[OH^-]. \qquad (34)$$

В чистой воде при 25 °C имеем:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(1 \cdot 10^{-7}) = 7,$$

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg(1 \cdot 10^{-7}) = 7,$$

следовательно

$$pH + pOH = 14. \qquad (35)$$

Это равенство справедливо и в разбавленных водных растворах электролитов, но в них значение pH может быть равно, меньше или больше pH чистой воды: $pH < 7$ – кислотная среда, $pH > 7$ – щелочная среда. Практическая шкала кислотности отвечает интервалу pH 1–13. При $pH < 1$ и $pH > 13$ растворы становятся концентрированными, а измерение pH весьма ненадежным.

Изменение окраски индикаторов позволяет качественно определить область значений pH, которую имеет испытуемый раствор:

Индикатор	Интервал перехода pH	Изменение окраски
Метилоранж	3,0–4,4	Красная–желтая
Лакмус	5,0–8,0	Красная–синяя
Фенолфталеин	8,2–10,0	Бесцветная–красная

Так, если раствор окрашивается метилоранжем в красный цвет, он имеет $pH \leqslant 3$ (*сильнокислый* раствор), раствор, окрашиваемый фенолфталеином в тот же цвет (с малиновым оттенком), имеет $pH \geqslant 10$ (*сильнощелочной* раствор).

Количественная характеристика диссоциации слабых электролитов – *степень диссоциации* α есть отношение молярной концентрации продиссоциировавших молекул электролита МА ($c_д$) к аналитической (взятой по приготовлению) концентрации вещества МА в данном растворе (c):

$$\alpha_{MA} = c_д / c_{MA}. \qquad (36)$$

3 1945

Степень диссоциации выражается в долях единицы или в процентах (%); значение $\alpha = 0$ относится к неэлектролитам (диссоциация отсутствует), значение $\alpha = 1$ – к сильным электролитам (диссоциация полная), интервал значений $0 < \alpha < 1$ – к слабым электролитам.

Расчет pH для сильных электролитов – кислот HA и щелочей MOH:

а) $HA = H^+ + A^-, \quad \alpha = 1, \quad c_д = c_{HA} = [H^+],$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(c_{HA}); \tag{37}$$

б) $MOH = M^+ + OH^-, \quad \alpha = 1, \quad c_д = c_{MOH} = [OH^-],$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg[OH^-] = 14 + \lg(c_{MOH}). \tag{38}$$

Расчет pH для слабых электролитов – кислот HA и основания $NH_3 \cdot H_2O$ (для краткости обозначим его B):

а) $HA \rightleftarrows H^+ + A^-, \quad \alpha < 1, \quad c_д = \alpha c_{HA} = [H^+],$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(\alpha c_{HA}); \tag{39}$$

б) $NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-, \quad \alpha < 1, \quad c_д = \alpha c_B = [OH^-],$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg[OH^-] = 14 + \lg(\alpha c_B). \tag{40}$$

Величина α зависит от природы и концентрации электролита, а также от температуры раствора.

Для слабых кислот степень диссоциации в разбавленном (0.1M) растворе уменьшается по ряду (указан продукт диссоциации – анион кислоты):

$H_3PO_4 \longrightarrow H_2PO_4^-$

$HF \longrightarrow F^-$

$HNO_2 \longrightarrow NO_2^-$

$CH_3COOH \longrightarrow CH_3COO^-$

$H_2CO_3 \longrightarrow HCO_3^-$

$HCrO_4^- \longrightarrow CrO_4^{2-}$

$H_2S \longrightarrow HS^-$

$HSO_3^- \longrightarrow SO_3^{2-}$

$H_2PO_4^- \longrightarrow HPO_4^{2-}$

$HClO \longrightarrow ClO^-$

$HCN \longrightarrow CN^-$

$H_4SiO_4 \longrightarrow H_3SiO_4^-$

$HCO_3^- \longrightarrow CO_3^{2-}$

$HPO_4^{2-} \longrightarrow PO_4^{3-}$

$HS^- \longrightarrow S^{2-}$

$H_2O \longrightarrow OH^-$

Наибольшая степень диссоциации у кислоты H_3PO_4 по первой ступени ($\alpha = 23,5\%$), наименьшая – у гидросульфид-иона HS^-, т.е. у кислоты H_2S по второй ступени ($\alpha = \approx 1 \cdot 10^{-7}\%$). Вообще для слабой кислоты H_nA степень диссоциации по каждой следующей ступени резко умень-

шается по сравнению с предыдущей; например, сравните:

$$H_3PO_4 \underset{-H^+}{\longrightarrow} H_2PO_4^- \underset{-H^+}{\longrightarrow} HPO_4^{2-} \underset{-H^+}{\longrightarrow} PO_4^{3-}$$

α 23,5% $3 \cdot 10^{-4}$% $2 \cdot 10^{-9}$%

Диссоциация иона HS^- (а также ионов $H_2SiO_4^{2-}$, $HSiO_4^{3-}$) протекает почти также слабо, как и диссоциация самой воды H_2O (поэтому вода включена в список слабых кислот).

Обратите внимание на то, что в списке отсутствуют молекулы хромовой кислоты H_2CrO_4 и полигидрата диоксида серы $SO_2 \cdot nH_2O$ (называемого традиционно, но неверно сернистой кислотой H_2SO_3). Дело в том, что в разбавленном водном растворе первые стадии диссоциации этих кислот – практически необратимые ($\alpha \to 1$):

$$H_2CrO_4 = H^+ + HCrO_4^-,$$

$$SO_2 \cdot nH_2O = H^+ + HSO_3^- + (n - 1)H_2O,$$

так же, как это наблюдалось для сильных кислот по всем стадиям:

$$H_2SO_4 = H^+ + HSO_4^- \quad (\alpha \longrightarrow 1),$$

$$HSO_4^- = H^+ + SO_4^{2-} \quad (\alpha \longrightarrow 1).$$

В разбавленном растворе сильной кислоты молекулы и гидроанионы не существуют (они практически полностью диссоциируют), поэтому выше мы изображали диссоциацию сильной кислоты H_2SO_4 в одну стадию (сумму двух указанных выше стадий):

$$H_2SO_4(\text{разб.}) = 2H^+ + SO_4^{2-} \quad (\alpha \longrightarrow 1).$$

Диссоциация сильных кислот протекает практически нацело именно в разбавленных растворах, однако в концентрированных растворах содержание молекул и гидроанионов становится заметным:

$$H_2SO_4(\text{конц.}) \rightleftarrows H^+ + HSO_4^- \quad (\alpha_1 < 1),$$

$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-} \quad (\alpha_2 < \alpha_1, \quad \alpha_2 \ll 1)$$

и поэтому складывать уравнения этих стадий нельзя.

Установлено, что при повышении температуры раствора, а также при уменьшении концентрации растворенного вещества (т. е. при разбавлении раствора) степень диссоциации увеличивается. Так, при кипячении суспензии малорастворимых гидроксидов металлов щелочность среды увеличивается, что можно обнаружить индикатором. Влияние разбав-

ления на степень диссоциации проиллюстрирована выше на примере серной кислоты.

В предельно разбавленных растворах даже самые слабые электролиты становятся достаточно сильными ($\alpha \to 1$), но из-за весьма малой аналитической концентрации вещества значение pH таких растворов практически не отличается от нейтральности чистой воды (pH $\to$ 7).

Например, гидроксид меди(II) практически нерастворим в воде (растворимость равна $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ г/100 г H_2O), та его малая часть, которая переходит в раствор, диссоциирует так:

$$Cu(OH)_{2(р)} = CuOH^+ + OH^- \quad (\alpha = 1),$$

$$CuOH^+ \rightleftarrows Cu^{2+} + OH^- \quad (\alpha \to 1).$$

Расчет показывает, что в предельно разбавленном и одновременно насыщенном растворе этого вещества pH = 7,4, т.е. почти не отличается от нейтральной среды (pH = 6–8). В химической практике предельно разбавленные растворы не используются, так как хотя они содержат электролит в почти полностью диссоциированном состоянии, но в таком малом количестве, что становится экономически невыгодно проводить химические реакции с участием электролитов и технически сложно наблюдать результаты этих реакций.

Реакции обмена в водном растворе. Химические реакции в растворах электролитов (кислот, оснований и солей) протекают при участии ионов. Если такие реакции не сопровождаются изменением степеней окисления, они называются *реакциями двойного обмена*.

В соответствии с *правилом Бертолле* **реакции обмена протекают только тогда, когда можно ожидать образования твердого малорастворимого соединения (осадка), легколетучего вещества (газа) или малодиссоциирующего соединения (очень слабого электролита, в том числе и воды).** В таких случаях реакции будут практически необратимыми.

Реакцию обмена в растворе принято изображать тремя уравнениями: *молекулярным, полным ионным* и *кратким ионным*. В ионном уравнении слабые электролиты и малорастворимые вещества изображают молекулярными формулами. Образование осадков отмечают знаком (↓), образование газов – знаком (↑):

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + CO_2\uparrow + H_2O,$$

$$2Na^+ + CO_3^{2-} + 2H^+ + SO_4^{2-} = 2Na^+ + SO_4^{2-} + CO_2\uparrow + H_2O,$$

$$CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2\uparrow + H_2O.$$

В дальнейшем мы будем опускать полные ионные уравнения (вторая строчка в примере), оставляя только молекулярное и краткое ионное уравнения реакций (первая и третья строчка примера).

Другие примеры уравнений реакций двойного обмена в растворе:

а) $Mg(OH)_2 + 2HNO_3 = Mg(NO_3)_2 + 2H_2O$,

$Mg(OH)_2 + 2H^+ = Mg^{2+} + 2OH^-$;

б) $BaS + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + H_2S\uparrow$,

$Ba^{2+} + S^{2-} + 2H^+ + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow + H_2S\uparrow$;

в) $Ca(OH)_2 + 2HF = CaF_2\downarrow + 2H_2O$,

$Ca^{2+} + 2OH^- + 2HF = CaF_2\downarrow + 2H_2O$.

В примерах (б) и (в) полное и краткое ионные уравнения совпадают.

При написании ионных уравнений следует обязательно руководствоваться таблицей растворимости кислот, оснований и солей в воде (Приложение 3).

Гидролиз солей. Взаимодействие солей с водой, приводящее к появлению кислотной или щелочной среды в водном растворе, но не сопровождающееся образованием осадков или газов, называется *обратимым гидролизом*.

В водном растворе соль сначала диссоциирует на катионы и анионы (необратимая реакция):

$KNO_2 = K^+ + NO_2^-$.

Если среди образовавшихся ионов присутствует анион слабой кислоты (в примере – нитрит-ион NO_2^- слабой кислоты HNO_2), то протекает *гидролиз по аниону*. Этот ион начинает реагировать с водой, создавая щелочную среду (обратимая реакция):

$NO_2^- + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + OH^-$, $pH > 7$.

В растворе Na_3PO_4 также имеет место гидролиз по аниону:

диссоциация $Na_3PO_4 = 3Na^+ + PO_4^{3-}$,

гидролиз $PO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + OH^-$, $pH > 7$

(обратите внимание, во-первых, на то, что в уравнении гидролиза всегда используется одна молекула воды, и, во-вторых, на то, что нельзя складывать уравнения диссоциации и гидролиза, поскольку эти реакции протекают

в разной степени – для диссоциации $\alpha \to 1$, а для гидролиза $\alpha < 1$).

Гидролиз протекает в очень малой степени (в 0,1М растворе KNO_2 степень гидролиза по аниону составляет 0,0014%), но этого оказывается достаточно, чтобы раствор стал слабощелочным (pH = 8,14).

Степень гидролиза по аниону зависит от степени диссоциации слабой кислоты. **Чем слабее кислота, тем выше степень гидролиза** (ниже дан ряд анионов, расположенных по увеличению степени гидролиза, показан и продукт гидролиза – молекула кислоты или содержащий на один атом водорода больше ее анион):

$F^- \longrightarrow HF$	$HPO_4^{2-} \longrightarrow H_2PO_4^-$
$NO_2^- \longrightarrow HNO_2$	$ClO^- \longrightarrow HClO$
$CH_3COO^- \longrightarrow CH_3COOH$	$CN^- \longrightarrow HCN$
$HCO_3^- \longrightarrow H_2CO_3$	$CO_3^{2-} \longrightarrow HCO_3^-$
$CrO_4^{2-} \longrightarrow HCrO_4^-$	$PO_4^{3-} \longrightarrow HPO_4^{2-}$
$HS^- \longrightarrow H_2S$	$S^{2-} \longrightarrow HS^-$
$SO_3^{2-} \longrightarrow HSO_3^-$	$SiO_4^{4-} \longrightarrow H_3SiO_4^-$

(сравните с рядом уменьшения степени диссоциации слабых кислот; как видно, эти ряды совпадают). В приведенном ряду гидролизующихся анионов отсутствует ион $H_2PO_4^-$, поскольку для него преобладающей является диссоциация $H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$, как указывалось выше. Для ионов PO_4^{3-} и S^{2-} гидролиз протекает в очень большой степени ($\alpha \approx 90\%$) и растворы солей с этими анионами, например K_3PO_4 и Na_2S, сильнощелочные (pH = 12–13).

Итак, **соли, образованные катионом сильного основания и анионом слабой кислоты, подвергаются гидролизу по аниону и создают в растворе щелочную среду.**

Рассмотрим теперь *гидролиз по катиону.* После необратимой диссоциации растворенной соли, содержащей катион слабого основания $NH_3 \cdot H_2O$ – ион NH_4^+

$$NH_4NO_3 = NH_4^+ + NO_3^-,$$

протекает обратимый гидролиз иона NH_4^+:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H^+, \quad pH < 7.$$

В растворах солей аммония, образованных сильными кислотами, среда будет слабокислотной (pH < 7).

Катионы многих металлов также подвергаются гидро-

лизу и подкисляют растворы их солей, например:

диссоциация $Fe(NO_3)_3 = Fe^{3+} + 3NO_3^-$,

гидролиз $Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows FeOH^{2+} + H^+$, $pH < 7$.

Степень гидролиза катионов *увеличивается* в следующем порядке:

Mg^{2+}, Ni^{2+}, La^{3+}, Mn^{2+}, NH_4^+, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}

Так, в 0,1М растворе соли Mg^{2+}, например $Mg(NO_3)_2$, среда слабокислотная ($pH = 6{,}2$; $\alpha = 0{,}0006\%$), а в растворах $CrCl_3$ и $FeCl_3$ – сильнокислотная ($pH = 1–2$, $\alpha = 3–30\%$).

Гидроксиды, отвечающие таким катионам металлов, например $Mn(OH)_2$ и $Al(OH)_3$, практически нерастворимы в воде, но если бы они обладали высокой растворимостью, то были бы слабыми основаниями или амфотерными гидроксидами.

Соли, образованные очень сильно гидролизующимися катионами Sn^{2+}, Bi^{3+} и Be^{2+}, вообще не удается растворить в воде, так как гидроксокатионы получаются в такой высокой концентрации, что превышается малая растворимость соответствующей осно́вной соли и она выпадает в осадок:

$SnCl_2 + H_2O = Sn(Cl)OH\downarrow + HCl$,

$Bi(NO_3)_3 + H_2O = Bi(NO_3)_2OH\downarrow + HNO_3$,

$2BeSO_4 + 2H_2O = Be_2SO_4(OH)_2\downarrow + H_2SO_4$.

Итак, **соли, образованные катионом слабого основания (или амфотерного гидроксида) и анионом сильной кислоты, подвергаются гидролизу по катиону и образуют в растворе кислотную среду.**

Соли, образованные катионами *слабых* оснований (кроме катиона NH_4^+) и анионами *слабых* кислот, например сульфиды и ортофосфаты, малорастворимы в воде и обсуждать их гидролиз не имеет смысла. Наоборот, некоторые фториды и ацетаты этих катионов хорошо растворимы в воде, они гидролизуются (в разной степени) по катиону и аниону; среда раствора определяется тем ионом соли, у которого степень гидролиза выше (в большинстве случаев выше степень гидролиза катионов и среда раствора слабокислотная).

То же наблюдается в растворах солей аммония и слабых кислот:

а) $NH_4F = NH_4^+ + F^-$

$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H^+, \quad \alpha_1$

$F^- + H_2O \rightleftarrows HF + OH^-, \quad \alpha_2 < \alpha_1$

$\alpha_1H^+ + \alpha_2OH^- = \alpha_2H_2O + (\alpha_1 - \alpha_2)H^+, \quad pH < 7$

б) $NH_4CH_3COO = NH_4^+ + CH_3COO^-$

$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H^+, \quad \alpha_1$

$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-, \quad \alpha_2 = \alpha_1$

$\alpha_1H^+ + \alpha_2OH^- = \alpha_1$ (или α_2) H_2O, $pH = 7$

в) $NH_4CN = NH_4^+ + CN^-$

$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H^+, \quad \alpha_1$

$CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-, \quad \alpha_2 > \alpha_1$

$\alpha_1H^+ + \alpha_2OH^- = \alpha_1H_2O + (\alpha_2 - \alpha_1)OH^- \quad pH > 7$

Карбонаты и сульфиды для очень сильно гидролизующихся катионов Al^{3+} и Cr^{3+}, карбонат железа(III) и сульфид аммония вообще нельзя получить в водном растворе из-за их разложения. При сливании растворов, содержащих соответствующие катионы и анионы, протекают реакции:

$2Al^{3+} + 6H_2O + 3S^{2-} = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow,$

$2Cr^{3+} + 3H_2O + 3CO_3^{2-} = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow,$

$NH_4^+ + H_2O + S^{2-} = NH_3 \cdot H_2O + HS^-.$

Если эти соли получить в безводных условиях, например для Al_2S_3 по реакции

$2Al + 3S \xrightarrow{200\,^\circ C} Al_2S_3,$

а затем внести в воду, то протекает полный гидролиз:

$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow.$

Сульфид Cr_2O_3, полученный «сухим» путем, очень устойчив и не разлагается водой, а сульфид Fe_2S_3 не существует из-за происходящей реакции окисления-восстанов-

ления при попытке его получения:

$2Fe^{3+} + 3S^{2-} = 2FeS\downarrow + S\downarrow$.

Соли, **образованные катионами сильных оснований и кислот, гидролизу не подвергаются**; они лишь диссоциируют при растворении в воде. В растворах таких солей, как KCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4 и BaI_2, среда нейтральная ($pH = 7$).

Поскольку реакции гидролиза по катиону и аниону – обратимые, состояние равновесия можно сдвигать по **принципу** Ле Шателье.

Для увеличения степени гидролиза раствор соли можно либо разбавить (но не до предельного состояния почти чистой воды), либо подогреть (реакция гидролиза – эндотермическая, *эндо*-эффект $-Q$ для наглядности перенесен с обратным знаком в левую часть уравнения):

$$NH_4^+ + \underset{\substack{\uparrow}}{H_2O} + \underset{\substack{\uparrow}}{Q} \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H^+ \quad (\longrightarrow).$$

добавление

Иногда кипячение раствора приводит к необратимой реакции гидролиза:

$$FeCl_3 + 2H_2O \xrightarrow{100\,^\circ C} FeO(OH)\downarrow + 3HCl\uparrow.$$

При разбавлении и нагревании раствора степень гидролиза увеличивается.

Для уменьшения степени (для подавления) гидролиза, помимо охлаждения раствора, применяют добавление ионов среды, образующейся вследствие гидролиза:

а) $F^- + H_2O \rightleftarrows HF + \underset{\substack{\uparrow}}{OH^-} \quad (\longleftarrow)$

добавление

б) $Cr^{3+} + H_2O \rightleftarrows CrOH^{2+} + \underset{\substack{\uparrow}}{H^+} \quad (\longleftarrow)$.

добавление

Для сдвига равновесия влево достаточно добавить в раствор (а) немного щелочи, а в раствор (б) – немного сильной кислоты. Щелочь создает высокую концентрацию ионов OH^-, а сильная кислота – высокую концентрацию ионов H^+ по сравнению с исходными растворами фторида металла и соли хрома(III). Соли, образующие осадки при гидролизе, можно удержать в растворе также добавлением

кислоты. Например, при гидролизе $Bi(NO_3)_3$ образуется осадок оснóвной соли $Bi(NO_3)_2OH$ (уравнение реакции приведено выше). Добавление азотной кислоты переводит оснóвную соль в раствор:

$$Bi(NO_3)_2OH_{(т)} + HNO_3 = Bi(NO_3)_{3(р)} + H_2O,$$

но это будет уже раствор $Bi(NO_3)_3$ не в воде, а в разбавленной азотной кислоте.

Гидролиз бинарных соединений. Многие вещества, относимые к типу бинарных соединений, не являющихся солями (см. разд. 10), не могут существовать в водном растворе вследствие протекания *полного гидролиза*:

а) $Mg_3N_2 + 8H_2O = 3Mg(OH)_2\downarrow + 2(NH_3 \cdot H_2O)$;

б) $CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2\downarrow + C_2H_2\uparrow$;

в) $SCl_2O_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$.

Обратите внимание, что в реакциях гидролиза степени окисления элементов не меняются:

$$P_2^{V}S_5^{-II} + 8H_2O = 2H_3P^{V}O_4 + 5H_2S^{-II}\uparrow,$$

$$Cl_3^{I}N^{-III} + 4H_2O = 3HCl^{I}O + N^{-III}H_3 \cdot H_2O.$$

Реакции гидролиза бинарных соединений необратимы и разложение бинарных соединений полное, поэтому следует оберегать бинарные соединения от воздействия воды и влажного воздуха. Так, если открыть склянку с жидким тетрахлоридом кремния, то появляется белый дым (частички $SiO_2 \cdot nH_2O$):

$$SiCl_4 + (n + 2)H_2O = SiO_2 \cdot nH_2O\downarrow + 4HCl\uparrow.$$

Упражнения

8.1. В трех стаканах находятся 0,01M растворы KOH, $Ba(OH)_2$ и $NH_3 \cdot H_2O$. Укажите (не прибегая к расчету), в каком из растворов значение pH будет выше.

8.2. В трех стаканах находятся 0,01M растворы HNO_3, H_2SO_4 и CH_3COOH. Укажите (не прибегая к расчету), в каком из растворов значение pH будет ниже.

8.3. Составьте уравнения электролитической диссоциации:
а) сильных кислот HBr, $HClO_3$, H_2SeO_4, $HMnO_4$;
б) слабых кислот HBrO, HF, H_2S, HNO_2, H_2SeO_3, H_3PO_4;
в) сильных оснований NaOH, $Ba(OH)_2$, LiOH;
г) средних солей $Cu(NO_3)_2$, $Cr_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, Na_2S, $KAl(SO_4)_2$;
д) кислых солей $NaHSO_3$, $Ca(HCO_3)_2$, $Ba(HS)_2$, Na_2HPO_4.

8.4. Определите (устно) молярную концентрацию азотной кислоты в растворе: а) с концентрацией катионов водорода 0,294 моль/л, б) с pH = 3. Ответ: а) 0,294 моль/л, б) 0,001 моль/л.

8.5. Определите (устно) молярную концентрацию гидроксида натрия в растворе: а) с концентрацией катионов натрия 0,074 моль/л, б) с pH = 11. Ответ: а) 0,074 моль/л, б) 0,001 моль/л.

8.6. Определите (устно): а) концентрацию катионов и анионов в 0,05М растворе сульфата натрия, б) количество катионов и анионов в 200 мл этого раствора. Ответ: а) 0,1 моль/л (Na^+), 0,05 моль/л (SO_4^{2-}), б) 0,02 моль (Na^+), 0,01 моль (SO_4^{2-}).

8.7. Рассчитайте (устно) водородный показатель pH: а) 0,01М раствора хлороводорода, б) 0,01М раствора гидроксида лития. Ответ: а) 2, б) 12.

8.8. Определите (устно) молярную концентрацию катионов водорода в растворе, где pH равно: а) 4, б) 10. Ответ: а) $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, б) $1 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

8.9. Определите (устно) молярную концентрацию гидроксид-ионов в растворе, где pH равно: а) 4, б) 10. Ответ: а) $1 \cdot 10^{-10}$ моль/л, б) $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

8.10. Имеются два раствора уксусной кислоты, в которых степень диссоциации растворенного вещества равна 1,34% и 4,25%. Укажите (не прибегая к расчету), в каком из растворов объемом 0,25 л содержится больше катионов водорода.

8.11. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций двойного обмена в растворе:

а) $Pb(NO_3)_2 + Na_2S =$

б) $FeCl_3 + Na_3PO_4 =$

в) $Pb(CH_3COO)_2 + H_2S =$

г) $Na_2SO_4 + AgNO_3 =$

д) $Ba(NO_3)_2 + Al_2(SO_4)_3 =$

е) $FeSO_4 + KOH =$

8.12. Составьте возможные молекулярные уравнения реакций по указанным ионным уравнениям:

а) $Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3\downarrow$

б) $S^{2-} + 2H^+ = H_2S\uparrow$

в) $NH_4^+ + OH^- = NH_3 \cdot H_2O_{(p)}$

г) $Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2\downarrow$

д) $H^+ + F^- = HF_{(p)}$

е) $Cr^{3+} + 3I^- = CrI_3\downarrow$

8.13. Определите, возможно ли совместное существование в водном растворе следующих веществ:

а) нитрат бария и сульфат аммония;

б) сульфид кальция и ацетат натрия;

в) гидроксид бария и нитрат магния;

г) ортофосфат калия и нитрат свинца(II);

д) катион серебра(I) и бромид-ион;

е) катион кадмия(II) и гидроксид-ион.

8.14. Укажите реакции, для которых составление ионных уравнений имеет смысл:

а) $Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$;

б) $2(NH_3 \cdot H_2O) + MgSO_4 = Mg(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$;

в) $HBrO_3 + 5HBr = 3Br_2 + 3H_2O$;

г) $4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$;

д) $3Cl_2 + 6KOH = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$;

е) $2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2 + O_2$.

8.15. Объясиите, почему иасыщеииый раствор гидроксида магиия ие окрашивается феиолфталеииом в малииовый цвет, ио после кипячеиия раствора окраска появляется.

8.16. Укажите вещества а) хорошо растворимые в воде, б) полиостью диссоциирующие в водном растворе: $(NH_4)_2SO_4$, H_2S, $Ca_3(PO_4)_2$, H_3PO_4, NH_4I, $Ba(OH)_2$, PbS, $CaCl_2$, $Fe(OH)_2$, Na_2CO_3, $BaSO_4$, $Mg(OH)_2$, CaF_2. Совпадают ли (да, иет) списки веществ пунктов (а) и (б)? Почему? Дайте мотивироваииый ответ.

8.17. Составьте уравиеиия обратимого гидролиза солей $NaCH_3COO$, $(NH_4)_2SO_4$, K_2CO_3, Rb_2SO_3, $Cu(NO_3)_2$, $FeSO_4$, Na_2S, $CrCl_3$, $Mn(ClO_4)_2$, KF. Укажите среду раствора.

8.18. В пробирках имеются водиые растворы солей $AlCl_3$, KBr, Na_3PO_4. К первому из этих растворов добавили лакмус, ко второму – метилораиж, к третьему – феиолфталеии. Укажите окраску иидикаторов в растворах. Ответ подтвердите уравиеииями реакций.

8.19. К растворам NaH_2PO_4, Na_2HPO_4 и Na_3PO_4 добавили лакмус. Какой будет окраска каждого из растворов?

8.20. Почему ие удается приготовить водный раствор $Sn(NO_3)_2$, ио можио растворить эту соль в разбавлеииой азотиой кислоте? Что произойдет при сильиом разбавлеиии кислого раствора?

8.21. Имеются растворы ацетата иатрия и хлорида аммоиия. В первый раствор добавляют феиолфталеии, во второй – метилораиж. Окраска индикатора ие измеияется. После кипячеиия растворов к иим опять добавляют те же иидикаторы. Теперь окраска меияется. Почему?

8.22. Сливают растворы: а) сульфата алюмииия и карбоиата иатрия, б) иитрата хрома(III) и сульфида калия. Укажите результаты опыта.

8.23. Готовят водиый раствор ацетата алюмииия и измеряют pH. Получают зиачеиие, близкое к 7. Кипятят раствор. Появляется осадок дигидроксида-ацетата алюмииия. Объясиите результат опыта.

8.24. Устаиовлеио, что в растворе Na_2CO_3 pH = 11, в растворе $NaHCO_3$ pH = 8. Почему?

8.25. Имеются растворы RbCl, Rb_2CO_3, NH_4Cl, $RbHCO_3$. В каком из растворов зиачеиие pH будет иижe?

8.26. Подберите коэффициеиты в уравиеииях реакций полного гидролиза бииарных соедииеиий:

$Li_3N + H_2O = LiOH + NH_3\uparrow$	$PCl_3O + H_2O = H_3PO_4 + HCl$
$Ca_3P_2 + H_2O = Ca(OH)_2\downarrow + PH_3\uparrow$	$IF_7 + H_2O = H_5IO_6 + HF$
$Al_4C_3 + H_2O = Al(OH)_3\downarrow + CH_4\uparrow$	$SF_4 + H_2O = SO_2 \cdot nH_2O + HF$
$BCl_3 + H_2O = B(OH)_3\downarrow + HCl$	$SCl_2O + H_2O = SO_2 \cdot nH_2O + HCl$

8.27. Зиачеиие pH в 0,01M растворе азотиой кислоты при 25 °C равио 2. Определите (устио), какое зиачеиие pH имеет $1 \cdot 10^{-8}$ M раствор той же кислоты. Ответ: pH → 7.

8.28. Зиачеиие pH в 0,001M растворе гидроксида калия при 25 °C равио 11. Определите (устио), какое зиачеиие pH имеет $1 \cdot 10^{-9}$ M раствор того же осиоваиия. Ответ: pH → 7.

8.29. Раствор циаиоводорода HCN имеет pH < 7. Постепеиио добавляют циаиид калия KCN и коистатируют, что среда раствора стаиовится меиее кислотиой, затем иейтральной и, накоиец, щелочиой (pH > 7). Объясиите результаты опыта.

8.30. Значение pH раствора $NaHCO_3$ растет при нагревании. Почему?

8.31. В шесть пробирок с водой внесены вещества: $CaCO_3$, K_2SO_3, $(NH_4)_2SeO_4$, $CsNO_3$, Al_2S_3, Na_2C_2. Укажите, в каких пробирках: а) образуется прозрачный раствор, б) выпадает осадок. В двух пробирках наблюдали выделение газа (какого?). Ответ подтвердите уравнениями реакций. Определите среду раствора в каждой из пробирок.

9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Окислительно-восстановительные реакции. Восстановление и окисление. Окислители и восстановители. Зависимость окислительно-восстановительных свойств веществ от положения элементов в Периодической системе.

Типичные (сильные) окислители и восстановители. Вещества, проявляющие как окислительные, так и восстановительные свойства.

Классификация окислительно-восстановительных реакций. Реакции межмолекулярного и внутримолекулярного окисления-восстановления, реакции дисмутации и конмутации.

Электролиз. Процессы, проходящие на катоде и аноде. Электролиз веществ в расплаве и в водном растворе. Электролиз воды. Уравнения электрохимических реакций. Практическое значение электролиза.

Окислительно-восстановительные реакции. Такие реакции протекают с изменением степеней окисления элементов и сопровождаются передачей электронов:

$$HCl^{I}O + H_2S^{-II} = HCl^{-I} + S^{0}\downarrow + H_2O.$$
$$\uparrow \quad e^- \quad \downarrow$$

Понижение степени окисления элемента в ходе реакции, отвечающее присоединению электронов атомами этого элемента, называется *восстановлением*:

$$Cl^{I} + 2e^- = Cl^{-I}.$$

В данной реакции Cl^{I} *восстанавливается* до Cl^{-I}.

Вещество, частицы которого (молекулы, атомы, ионы) содержат восстанавливающиеся атомы, выполняет в реакции функцию *окислителя*. В данном примере окислитель – хлорноватистая кислота HClO.

Повышение степени окисления элемента в ходе реакции, отвечающее потере (отдаче) электронов атомами этого элемента, называют *окислением*:

$$S^{-II} - 2e^- = S^{0}.$$

В данной реакции S^{-II} окисляется до S^{0}.

Вещество, частицы которого содержат окисляющиеся атомы, выполняет в реакции функцию *восстановителя*. В данном примере восстановитель – сероводород H_2S.

Вещества, являющиеся окислителями во многих реакциях, представляют собой *типичные* (*сильные*) *окислители*. К ним относятся F_2, Cl_2, O_2, $KClO_3$, $HClO_3$, H_2SO_4, HNO_3, $KMnO_4$, MnO_2, $K_2Cr_2O_7$, PbO_2 и др. *Типичными* (*сильными*) *восстановителями* являются H_2, C (графит), Zn, Al, Ca, KI, HCl (конц.), H_2S, CO и др.

Многие вещества могут в большом числе реакций проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. К таким веществам принадлежат KNO_2, H_2O_2, SO_2, Na_2SO_3 и др.

Окислительно-восстановительные свойства вещества связаны с положением элементов в Периодической системе Д. И. Менделеева. Простые вещества – неметаллы обладают бóльшими окислительными свойствами, а металлы – бóльшими восстановительными свойствами (O_2, Cl_2 – окислители, Na, Ba, Al и Zn – восстановители).

В каждой группе Периодической системы элемент с бóльшим порядковым номером будет обладать и бóльшими восстановительными свойствами в своей группе, а элемент с меньшим порядковым номером – бóльшими окислительными свойствами. Так, Cl_2 – более сильный окислитель и более слабый восстановитель, чем I_2; HNO_2 – более сильный окислитель и более слабый восстановитель за счет азота(III), чем H_3AsO_3 за счет мышьяка(III) и т. д.

Соединения, содержащие атомы элементов в низкой степени окисления, будут восстановителями за счет этих атомов; например, NH_3 – восстановитель за счет азота(–III), H_2S – за счет серы(–II), KI – за счет иода(–I) и т. д. Соединения, включающие атомы элементов в высокой степени окисления, будут окислителями; например, HNO_3 – окислитель за счет азота(+V), $KMnO_4$ – за счет марганца(+VII), $K_2Cr_2O_7$ – за счет хрома(+VI) и т. д.

Подбор коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций. Для этого используются два метода – электронного баланса и электронно-ионного баланса.

Метод электронного баланса складывается из следующих этапов:

а) записывают формулы реагентов и продуктов, находят элементы, которые повышают и понижают свои степени

окисления, и выписывают их отдельно:

$$MnCO_3 + KClO_3 = MnO_2 + KCl + CO_2$$

$$Cl^{V}\ldots = Cl^{-I}$$

$$Mn^{II}\ldots = Mn^{IV}$$

б) составляют уравнения полуреакций восстановления и окисления, соблюдая законы сохранения числа атомов и заряда в каждой полуреакции:

полуреакция восстановления $Cl^{V} + 6e^{-} = Cl^{-I}$

полуреакция окисления $Mn^{II} - 2e^{-} = Mn^{IV}$

в) подбирают дополнительные множители для уравнений полуреакций так, чтобы закон сохранения заряда выполнялся для реакции в целом, т. е. число принятых электронов в полуреакции восстановления делают равным числу отданных электронов в полуреакции окисления:

	Множитель
$Cl^{V} + 6e^{-} = Cl^{-I}$	1
$Mn^{II} - 2e^{-} = Mn^{IV}$	3

г) проставляют (по найденным множителям) стехиометрические коэффициенты в схему реакции (коэффициент 1 опускается).

$$3MnCO_3 + KClO_3 = 3MnO_2 + KCl + CO_2;$$

д) уравнивают числа атомов тех элементов, которые не изменяют своей степени окисления (если таких элементов два, то достаточно уравнять число атомов одного из них, а по второму – провести проверку). Получают уравнение химической реакции с подобранными коэффициентами:

$$3MnCO_3 + KClO_3 = 3MnO_2 + KCl + 3CO_2.$$

Метод электронного баланса используют для подбора коэффициентов в уравнениях реакций между веществами, не находящимися в водном растворе, а также между веществами в водном растворе, если эти вещества и продукты реакции – неэлектролиты:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

$Fe^{III} + 3e^{-} = Fe^{0}$	2
$C^{II} - 2e^{-} = C^{IV}$	3

Для веществ, в которых одновременно окисляются (или восстанавливаются) атомы двух элементов, и для молекулярных простых веществ расчет ведут на одну формульную единицу (молекулу) вещества:

$4Fe(S_2) + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$

$$\left.\begin{array}{l} Fe^{II} - 1e^- = Fe^{III} \\ 2S^{-I} - 10e^- = 2S^{IV} \end{array}\right\} \; -11e^- \qquad 4$$

$$O_2^0 + 4e^- = 2O^{-II} \;\} \; +4e^- \qquad 11$$

В приведенных выше примерах функции окислителя и восстановителя разделены между разными веществами; так, $KClO_3$, Fe_2O_3 и O_2 – окислители, $MnCO_3$, CO и $Fe(S_2)$ – восстановители. Такие реакции относят к *межмолекулярным* окислительно-восстановительным реакциям.

Если в одном веществе атомы одного элемента окисляются, а атомы другого – восстанавливаются, то реакции называются *внутримолекулярными* окислительно-восстановительными реакциями. Подбор коэффициентов в уравнениях таких реакций тоже ведется в расчете на одну формульную единицу вещества:

$2(NH_4)_2CrO_4 = Cr_2O_3 + N_2 + 5H_2O + 2NH_3$

$$Cr^{VI} + 3e^- = Cr^{III} \qquad 2$$

$$2N^{-III} - 6e^- = N_2^0 \qquad 1$$

Если атомы одного элемента в реагенте и окисляются и восстанавливаются, то это – реакции *дисмутации* (диспропорционирования, самоокисления – самовосстановления). В уравнениях таких реакций дополнительные множители – коэффициенты проставляются сначала в правую часть, а затем находят коэффициент для реагента:

$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$

$$O^{-I} + 1e^- = O^{-II} \qquad 2$$

$$2O^{-I} - 2e^- = O_2^0 \qquad 1$$

Если атомы одного и того же элемента в разных реагентах в результате их окисления и восстановления получают одинаковую степень окисления, то это – реакции *конмутации* (противоположные реакциям дисмутации). В уравнениях таких реакций дополнительные множители про-

ставляют вначале в **левую** часть:

$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$

$S^{IV} + 4e^- = S^0$ | 1

$S^{-II} - 2e^- = S^0$ | 2

Метод электронно-ионного баланса **используют для подбора коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водном растворе при участии ионов сильных электролитов. Он складывается из следующих этапов:**

а) записывают молекулярное уравнение реакции:

$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + H_2S = Cr_2(SO_4)_3 + H_2O + S\downarrow + K_2SO_4$;

б) записывают (на следующей строчке) формулы реагентов в ионном виде, указывая только те ионы (для сильных электролитов) или формульные единицы (для слабых электролитов, твердых веществ и газов), которые принимают участие в реакции в качестве окислителя, восстановителя и среды:

$Cr_2O_7^{2-} + H^+ + H_2S =$

(здесь $Cr_2O_7^{2-}$ – окислитель, H^+ – кислотная среда, H_2S – восстановитель);

в) составляют (на двух следующих строчках, правила составления см. ниже) электронно-ионные уравнения полуреакций восстановления и окисления, подбирают дополнительные множители:

полуреакция восстановления	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1
полуреакция окисления	$H_2S - 2e^- = S\downarrow + 2H^+$	3

г) составляют, суммируя уравнения полуреакций, ионное уравнение реакции, т. е. дополняют запись (б):

$Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 3H_2S = 2Cr^{3+} + 7H_2O + 3S\downarrow$;

д) переносят коэффициенты в молекулярное уравнение реакции и подбирают коэффициенты для веществ, отсутствующих в ионном уравнении, т. е. дополняют запись (а), и проводят проверку (обычно по числу атомов кислорода). Получают уравнение химической реакции с подобранными

коэффициентами:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 + 3H_2S = Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3S\downarrow + K_2SO_4.$$

Часто ион-окислитель и продукт его восстановления отличаются по содержанию кислорода (сравните $Cr_2O_7^{2-}$ и Cr^{3+}). Поэтому при составлении уравнений полуреакций в них включают пары: H^+/H_2O – для кислотной среды и OH^-/H_2O – для щелочной среды. Оксид-ионы, потерянные окислителем, не могут существовать в свободном виде в растворе; они (ниже показаны в квадратных скобках) соединяются в кислотной среде с катионами H^+, а в щелочной среде – с молекулами H_2O:

кислотная среда	$[O^{2-}] + 2H^+ = H_2O$
щелочная среда	$[O^{2-}] + H_2O = 2OH^-$

Аналогично, недостаток оксид-ионов в формульной единице восстановителя по сравнению с продуктом его окисления (например, SO_3^{2-} и SO_4^{2-}) компенсируется добавлением молекул воды (в кислотной среде) и гидроксид-ионов (в щелочной среде):

кислотная среда	$H_2O = [O^{2-}] + 2H^+$
щелочная среда	$2OH^- = [O^{2-}] + H_2O$

Примеры:

а) $2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5Na_2SO_3 = 2MnSO_4 + 3H_2O +$
$+ 5Na_2SO_4 + K_2SO_4$

$2MnO_4^- + 6H^+ + 5SO_3^{2-} = 2Mn^{2+} + 3H_2O + 5SO_4^{2-}$

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	2
$SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 2H^+$	5

б) $2KMnO_4 + 2KOH + Na_2SO_3 = 2K_2MnO_4 + H_2O + Na_2SO_4$

$2MnO_4^- + 2OH^- + SO_3^{2-} = 2MnO_4^{2-} + H_2O + SO_4^{2-}$

$MnO_4^- + 1e^- = MnO_4^{2-}$	2
$SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e^- = SO_4^{2-} + H_2O$	1

Если перманганат-ион MnO_4^- используется как окислитель в слабокислотной или в слабощелочной среде, то уравнениями полуреакций восстановления будут:

слабокислотная среда	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2\downarrow + 2H_2O$

слабощелочная среда $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2\downarrow + 4OH^-$

Часто такую среду называют *условно нейтральной* и при этом в уравнения полуреакций слева вводят только молекулы H_2O. Тогда при составлении уравнений полуреакций придется записать дополнительное уравнение образования воды из ионов H^+ и OH^- (число ионов отвечает их числу в уравнениях полуреакций с учетом множителя), а затем для составления ионного уравнения реакции сложить все три промежуточных уравнения.

Примеры:

а) $2KMnO_4 + H_2O + 3Na_2SO_3 = 2MnO_2\downarrow + 3Na_2SO_4 + 2KOH$

$2MnO_4^- + H_2O + 3SO_3^{2-} = 2MnO_2\downarrow + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$

$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2\downarrow + 4OH^-$ | 2

$SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 2H^+$ | 3

$8OH^- + 6H^+ = 6H_2O + 2OH^-$

или подробнее

$$8OH^- + 6H^+ (= \underbrace{6OH^- + 6H^+}_{6H_2O} + 2OH^-) = 6H_2O + 2OH^-$$

б) $2KMnO_4 + 2H_2O + 3MnSO_4 = 5MnO_2\downarrow + 2H_2SO_4 + K_2SO_4$

$2MnO_4^- + 2H_2O + 3Mn^{2+} = 5MnO_2\downarrow + 4H^+$

$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2\downarrow + 4OH^-$ | 2

$Mn^{2+} + 2H_2O - 2e^- = MnO_2\downarrow + 4H^+$ | 3

$8OH^- + 12H^+ = 8H_2O + 4H^+$

Из уравнений реакций этих примеров следует, что в слабощелочной среде (продукт KOH) идет реакция (а), в слабокислотной среде (продукт H_2SO_4)–реакция (б). Если подкислить раствор смеси $KMnO_4$ и Na_2SO_3, то реакция (а) будет протекать в слабокислотной среде:

$2KMnO_4 + H_2SO_4 + 3Na_2SO_3 = 2MnO_2\downarrow + H_2O +$
$+ 3Na_2SO_4 + K_2SO_4$

$2MnO_4^- + 2H^+ + 3SO_3^{2-} = 2MnO_2\downarrow + H_2O + 3SO_4^{2-}$

$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2\downarrow + 2H_2O$ | 2

$SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 2H^+$ | 3

Если учесть гидролиз солей, то станет понятно, что при проведении реакции (а) смешением растворов $KMnO_4$ (pH = 7) и Na_2SO_3 (pH > 7) мы как бы задаем слабощелочную среду реакции и уравнение (а) правильнее изобразить с применением только пары OH^-/H_2O:

$$2KMnO_4 + H_2O + 3Na_2SO_3 = 2MnO_2\downarrow + 3Na_2SO_4 + 2KOH$$

$$2MnO_4^- + H_2O + 3SO_3^{2-} = 2MnO_2\downarrow + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$$

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2\downarrow + 4OH^- \quad | \quad 2$$

$$SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e^- = SO_4^{2-} + H_2O \quad | \quad 3$$

Следует подчеркнуть, что **подбор коэффициентов проводят только после определения функций исходных веществ** (окислитель, восстановитель, среда). Ни в коем случае не следует заучивать наизусть уравнения полуреакций и реакций. Единственное, что следует запоминать обязательно (т.е. накапливать свой «химический багаж»),– это формы существования окислителей и восстановителей до и после реакции в данной среде. Например, необходимо запомнить, что перманганат-ион MnO_4^-:

в кислотной среде переходит в катион Mn^{2+},

в щелочной среде – в манганат-ион MnO_4^{2-},

в нейтральной среде – в оксид марганца(IV) MnO_2.

Приведем самые распространенные переходы:

а) окислители

$Br_2 \longrightarrow Br^-$ (pH < 7, > 7)

$Cl_2 \longrightarrow Cl^-$ (pH < 7, > 7)

$Cr_2O_7^{2-} + H^+ \longrightarrow Cr^{3+}$

$H^+ \longrightarrow H_2\uparrow$

$H_2O \longrightarrow H_2\uparrow$ (pH > 7)

$H_2O_2 + H^+ \longrightarrow H_2O$

$MnO_2 + H^+ \longrightarrow Mn^{2+}$

$MnO_4^- + H^+ \longrightarrow Mn^{2+}$

$MnO_4^- + H_2O \longrightarrow MnO_2\downarrow$ (pH < 7, > 7)

$MnO_4^- \longrightarrow MnO_4^{2-}$ (pH ≫ 7)

$NO_2^- + H^+ \longrightarrow NO\uparrow$

$NO_3^- + H^+$ (конц.) $\longrightarrow NO_2\uparrow$

$NO_3^- + H^+$ (разб.) $\longrightarrow$ $NO\uparrow$

$NO_3^- + H^+$ (оч. разб.) $\longrightarrow$ NH_4^+

$PbO_2 + H^+ \longrightarrow Pb^{2+}$

$SO_4^{2-} + H^+$ (конц.) $\longrightarrow$ $SO_2\uparrow$

б) восстановители

$Al \longrightarrow Al^{3+}$ (pH < 7)

$Al + OH^- \longrightarrow [Al(OH)_4]^-$

Cl^-[HCl(конц.)] $\longrightarrow$ $Cl_2\uparrow$

$[Cr(OH)_6]^{3-} + OH^- \longrightarrow CrO_4^{2-}$

$Cu \longrightarrow Cu^{2+}$ (pH < 7)

$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$ (pH < 7)

$H_2O_2 \longrightarrow O_2\uparrow$ (pH < 7, > 7)

$H_2S \longrightarrow S\downarrow$ (pH < 7)

$I^- \longrightarrow I_2\downarrow$ (pH < 7)

$Mn^{2+} + H_2O \longrightarrow MnO_4^-$ (pH < 7)

$NO_2^- + H_2O \longrightarrow NO_3^-$ (pH < 7)

$P + H_2O \longrightarrow H_3PO_4$ (pH < 7)

$SO_2 + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-}$ (pH < 7)

$SO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-}$ (pH < 7, > 7)

$Zn \longrightarrow Zn^{2+}$ (pH < 7)

$Zn + OH^- \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$

Указанные окислители и восстановители используются в упражнениях этого раздела.

Электролиз. Этот окислительно-восстановительный процесс протекает на электродах при прохождении постоянного электрического тока через растворы или расплавы электролитов.

На отрицательно заряженном электроде – *катоде* происходит электрохимическое восстановление частиц (атомов, молекул, катионов), а на положительно заряженном электроде – *аноде* идет электрохимическое окисление частиц (атомов, молекул, анионов).

Примеры электролиза расплавов:

а) $2KCl \xrightarrow{\text{расплав}} 2K^+ + 2Cl^- \xrightarrow{\text{электролиз}} 2K + Cl_2\uparrow$

(катод) $K^+ + 1e^- = K^0$ | 2

(анод) $2Cl^- - 2e^- = Cl_2\uparrow$ | 1

б) $4NaOH \xrightarrow{\text{расплав}} 4Na^+ + 4OH^- \xrightarrow{\text{электролиз}} 4Na + O_2\uparrow + 2H_2O\uparrow$

(катод) $Na^+ + 1e^- = Na^0$ | 4

(анод) $4OH^- - 4e^- = O_2\uparrow + 2H_2O\uparrow$ | 1

Электролиз воды проводится всегда в присутствии инертного электролита (для увеличения электропроводности очень слабого электролита – воды):

$$2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$$

В зависимости от инертного электролита электролиз проводится в нейтральной, кислотной или щелочной среде, соответственно записываются уравнения полуреакций на катоде и аноде:

а) в нейтральной среде (инертный электролит – соль, например K_2SO_4):

(катод) $2H_2O + 2e^- = H_2\uparrow + 2OH^-$ | 2

(анод) $2H_2O - 4e^- = O_2\uparrow + 4H^+$ | 1

$4OH^- + 4H^+ = 4H_2O$

б) в кислотной среде (инертный электролит – кислота, например H_2SO_4):

(катод) $2H^+ + 2e^- = H_2\uparrow$ | 2

(анод) $2H_2O - 4e^- = O_2\uparrow + 4H^+$ | 1

в) в щелочной среде (инертный электролит – щелочь, например KOH):

(катод) $2H_2O + 2e^- = H_2\uparrow + 2OH^-$ | 2

(анод) $4OH^- - 4e^- = O_2\uparrow + 2H_2O$ | 1

При выборе инертного электролита необходимо учесть, что никогда не восстанавливаются на катоде в водном растворе катионы металлов, являющихся типичными восстановителями (например, Li^+, Cs^+, K^+, Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}) и никогда не окисляются на аноде анионы оксокислот

с элементом в высшей степени окисления (например, ClO_4^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, SiO_4^{4-}, MnO_4^-).

Пример электролиза раствора соли:

$$2KCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow + Cl_2\uparrow + 2KOH$$

(катод)	$2H_2O + 2e^- = H_2\uparrow + 2OH^-$	1
(анод)	$2Cl^- - 2e^- = Cl_2\uparrow$	1

На аноде окисляются анионы Cl^-, а не молекулы H_2O, так как электроотрицательность хлора меньше, чем у кислорода (и следовательно, хлор отдает электроны легче, чем кислород).

Подчеркнем еще раз, что электролиз – это окислительно-восстановительная реакция, которая протекает под действием и при участии электрического тока. Уравнения электрохимических реакций отражают те процессы, которые без помощи электрического тока протекать не могут.

Так, гидроксид натрия NaOH при нагревании никогда сам не разлагается на натрий Na, кислород O_2 и воду H_2O. Если же взять натрий Na и кислород O_2, смесь нагреть, то получим оксид натрия Na_2O, который с водой дает гидроксид натрия NaOH (протекают химические реакции):

$$4Na + O_2 = 2Na_2O$$

$$2Na_2O + 2H_2O = 4NaOH$$

или суммарно

$$4Na + O_2 + 2H_2O = 4NaOH$$

Наоборот, под воздействием электрического тока расплавленный NaOH разлагается (протекает электролиз, т. е. электрохимическая реакция):

$$4NaOH_{(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 4Na + O_2\uparrow + 2H_2O\uparrow$$

Обычно в промышленности электролиз как раз и применяют для получения таких веществ, синтез которых химическим путем либо невозможен, либо затруднен. Так, именно электрохимическим методом получают сегодня все щелочные и щелочноземельные металлы, фтор и хлор, водород и кислород, гидроксиды щелочных элементов и многие другие промышленно важные продукты.

Упражнения

9.1. Определите степени окисления выделенных шрифтом атомов в следующих веществах и ионах:

а) **K**I, K**Cl**O_3, H_2**S**O_4, H_2**S**, K**Mn**O_4, K_2**Cr**$_2O_7$, H**Cl**O, H**Cl**, **Mn**O_2, **Pb**O_2, **C**O, H**N**O_3

б) MnO_4^-, MnO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-}, $[Cr(OH)_6]^{3-}$, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^-, NO_2^-, ClO^-, ClO_3^-, $[Al(OH)_4]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

Назовите вещества. Укажите окислители и восстановители.

9.2. Методом электронного баланса подберите коэффициенты в уравнениях реакций:

$Al + I_2 = AlI_3$

$Mg + N_2 = Mg_3N_2$

$Fe_2O_3 + H_2 = Fe + H_2O$

$FeS + O_2 = Fe_2O_3 + SO_2$

$NH_3 + O_2 = N_2 + H_2O$

$NH_3 + O_2 = NO + H_2O$

$NH_4NO_2 = N_2 + H_2O$

$AgNO_3 = Ag + NO_2 + O_2$

9.3. См. упражнение 9.2:

$HCl + CrO_3 = Cl_2 + CrCl_3 + H_2O$

$Fe + KNO_3 = KFeO_2 + N_2 + H_2O$

$H_2S + H_2O_2 = H_2SO_4 + H_2O$

$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + H_2O$

$PbS + H_2O_2 = PbSO_4 + H_2O$

$KClO_3 + KOH + MnO_2 = K_2MnO_4 + H_2O + KCl$

Укажите окислители и восстановители.

9.4. Методом электронно-ионного баланса подберите коэффициенты в уравнениях следующих реакций в водном растворе:

$Fe(S_2) + HNO_3$ (конц.) $= Fe(NO_3)_3 + H_2SO_4 + NO_2\uparrow$

$Al + H_2SO_4$ (разб.) $+ KClO_4 = Al_2(SO_4)_3 + KCl + H_2O$

$Se + H_2O + HNO_3$ (разб.) $= H_2SeO_3 + NO\uparrow$

$KClO_3 + KOH$ (конц.) $+ MnSO_4 =$

$= K_2MnO_4 + KCl + H_2O + K_2SO_4$

$Na_2SeO_3 + NaOH + Cl_2 = Na_2SeO_4 + H_2O + NaCl$

$NH_4ClO_4 + P = H_3PO_4 + Cl_2 + N_2 + H_2O$

Укажите функции реагентов.

9.5. Составьте ионные уравнения окислительно-восстановительных реакций в водном растворе:

$MnO_4^- + H^+ + Cl^- = \ldots$	$MnO_4^- + [Cr(OH)_6]^{3-} = MnO_2\downarrow + \ldots$
$MnO_4^- + H^+ + H_2S = \ldots$	$MnO_4^{2-} + H_2O = MnO_4^- + MnO_2\downarrow + \ldots$
$MnO_4^- + H^+ + H_2O_2 = \ldots$	$MnO_4^- + H_2O_2 = MnO_2\downarrow + \ldots$
$MnO_4^- + H^+ + NO_2^- = \ldots$	$MnO_4^- + H^+ + Zn = \ldots$
$MnO_4^- + H^+ + I^- = \ldots$	$MnO_4^- + OH^- + Zn = \ldots$

9.6. См. упражнение 9.5:

$Cr_2O_7^{2-} + H^+ + I^- = \ldots$

$Cr_2O_7^{2-} + H^+ + Zn = \ldots$

$Cr_2O_7^{2-} + H^+ + SO_3^{2-} = \ldots$

$Cr_2O_7^{2-} + H^+ + Fe^{2+} = \ldots$

$Cr_2O_7^{2-} + H^+ + NO_2^- = \ldots$

$Cr_2O_7^{2-} + H^+ + Al = \ldots$

$[Cr(OH)_6]^{3-} + OH^- + Br_2 = \ldots$

$PbO_2 + H^+ + Mn^{2+} = \ldots$

$Al + OH^- + H_2O = \ldots$

$H_2O_2 + H^+ + I^- = \ldots$

$NO_2^- + H^+ + I^- = \ldots$

$PbO_2 + H^+ + NO_2^- = \ldots$

9.7. Запишите уравнения следующих реакций в водном растворе и подберите коэффициенты:

$KMnO_4 + HCl$ (конц.) $= \ldots$

$K_2Cr_2O_7 + HCl$ (конц.) $= \ldots$

$Al + H_2SO_4$ (разб.) $= \ldots$

$Cu + H_2SO_4$ (конц.) $= \ldots$

$P + HNO_3$ (конц.) $= \ldots$

$Cu + HNO_3$ (конц.) $= \ldots$

$Zn + HNO_3$ (разб.) $= \ldots$

$Al + HNO_3$ (оч. разб.) $= \ldots$

$PbO_2 + HCl$ (конц.) $= \ldots$

$H_2S + HNO_3$ (конц.) $= \ldots$

9.8. См. упражнение 9.7:

$KMnO_4 + H_2SO_4 + H_2O_2 = \ldots$

$KMnO_4 + H_2SO_4 + KNO_2 = \ldots$

$KMnO_4 + KOH + Al = \ldots$

$PbO_2 + HNO_3 + H_2O_2 = \ldots$

$FeCl_3 + KI = \ldots$

$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + K_2SO_3 = \ldots$

$K_2CrO_4 + H_2O + K_2SO_3 = \ldots$

$K_2CrO_4 + H_2O + KI = \ldots$

$KNO_2 + H_2SO_4 + KI = \ldots$

$Zn + NaOH + H_2O = \ldots$

9.9. Установите, какие из реакций являются окислительно-восстановительными:

$2CoS + 4NaOH + 9H_2O_2 = 2CoO(OH)\downarrow + 10H_2O + 2Na_2SO_4,$

$K_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 + 4NaCl = 2CrCl_2O_2 + K_2SO_4 + 2Na_2SO_4 + 3H_2O,$

$FeSO_4 + 4HNO_3$ (конц.) $= Fe(NO_3)_3 + NO_2\uparrow + H_2SO_4 + H_2O,$

$Bi(NO_3)_3 + 2KOH = BiNO_3(OH)_2\downarrow + 2KNO_3,$

$Li_3N + 4H_2O = 3LiOH + NH_3 \cdot H_2O,$

$10CuI + 16H_2SO_4 + 4KMnO_4 = 10CuSO_4 + 5I_2\downarrow + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 16H_2O.$

9.10. Укажите тип окислительно-восстановительных реакций:

$5NaBr + 3H_2SO_4 + NaBrO_3 = 3Br_2 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O,$

$2Ca_3(PO_4)_2 + 10C + 6SiO_2 = 6CaSiO_3 + 10CO + 4P,$

$4HMnO_4 = 4MnO_2 + 3O_2\uparrow + 2H_2O$,

$3K_2MnO_4 + 2H_2O = MnO_2\downarrow + 2KMnO_4 + 4KOH$,

$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow$,

$3N_2H_5Cl + HCl = 4NH_4Cl + N_2\uparrow$,

$(NH_4)_2SO_4 + Ca(NO_2)_2 = 2N_2\uparrow + CaSO_4\downarrow + 4H_2O$.

9.11. Определите, могут ли существовать одновременно в водном растворе вещества:
а) азотная кислота (конц.) и сероводород,
б) пероксид водорода и иодоводород,
в) бромат калия и бромоводород,
г) дихромат калия, серная кислота и нитрат калия,
д) перманганат калия и сульфат калия,
е) серная кислота (разб.) и хлороводород,
ж) иодид калия и хлор.

9.12. Составьте уравнения электролиза расплавов: а) $MgCl_2$, $LiOH$, $CaBr_2$, $Ba(OH)_2$, NaF и LiH, б) смеси KF и KCl.

9.13. Проводится электролиз воды в присутствии: а) $NaClO_4$, KNO_3, б) $HClO_4$, HNO_3, в) $NaOH$, $LiOH$. Составьте уравнения электрохимических реакций.

9.14. Можно ли для случая (а) (см. упражнение 9.13) использовать K_3PO_4 или KBr, для случая (б) – H_3PO_4 или HF, для случая (в) – $Pb(OH)_2$ или $Cr(OH)_3$? Дайте мотивированный ответ.

9.15. Составьте уравнения электролиза водных растворов: а) MgI_2, $BaCl_2$ и KF, б) смеси $NaOH$ и $NaCl$.

Б. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

10. ВАЖНЕЙШИЕ ТИПЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Классификация неорганических веществ. Простые и сложные вещества.

Простые вещества – металлы, неметаллы, вещества с амфотерными свойствами, благородные газы.

Сложные вещества – гидроксиды, соли, оксиды и бинарные соединения.

Гидроксиды. Группы гидроксидов – кислотные (кислоты) и оснóвные (основания). Номенклатура кислот и оснований. Химические свойства кислот и оснований. Реакции нейтрализации (солеобразования).

Соли. Группы солей – средние, кислые, оснóвные, двойные, смешанные. Номенклатура солей и их химические свойства.

Оксиды. Группы оксидов – кислотные и оснóвные. Номенклатура и химические свойства.

Амфотерные гидроксиды и оксиды. Номенклатура и химические свойства.

Бинарные соединения. Несолеобразующие и солеобразные оксиды. Бескислородные кислоты и соли. Другие бинарные соединения.

Способы получения важнейших типов веществ.

Классификация неорганических веществ прошла долгий путь развития и складывалась постепенно, начиная с первых опытов алхимиков вплоть до наших дней, когда ученые-химики получили в свое распоряжение совершенные физические приборы для исследования состава, строения и взаимодействия веществ.

Химические элементы делятся в первом приближении на элементы с *металлическими* и *неметаллическими* свойствами. Однако многие элементы в соответствии с Периодическим законом проявляют одновременно в той или иной мере свойства металлов и неметаллов. Такие элементы называют *амфотерными.*

В силу большого своеобразия химических свойств выделяют отдельно *благородные газы* – элементы VIIIA-группы Периодической системы. Исследования последних лет позволяют, тем не менее, причислить некоторые из них (Kr, Xe, Rn) к неметаллам.

Соответственно подразделению элементов классифици-

руют простые (одноэлементные) вещества – формы существования химических элементов в свободном виде.

Классификация сложных (двух- или многоэлементных) веществ по составу основана на наличии в соединении самого распространенного в природе элемента – кислорода и на самом распространенном соединении кислорода – воде H_2O.

Кислород образует соединения со всеми элементами, кроме He, Ne и Ar. Из них соединение OF_2 – это дифторид кислорода, остальные соединения (общая формула $Э_xO_y$) – это *оксиды*, поскольку кислород – второй по электроотрицательности элемент (после фтора). Оксиды – первый тип сложных веществ.

При соединении оксидов с водой (чаще формально, реже реально) получаются *гидроксиды*. По химическим свойствам различают *кислотные* $H_xЭO_y$, *оснóвные* и *амфотерные* $M(OH)_n$ гидроксиды, соответствующие кислотным, оснóвным и амфотерным оксидам. Гидроксиды – второй тип сложных веществ.

Разные типы гидроксидов реагируют между собой и образуют *соли*, имеющие общую формулу $M_x(ЭO_y)_n$ и состоящие из катионов M^{n+} и анионов (кислотных остатков) $ЭO_y^{x-}$. Такие соли называются *средними солями*, а если они содержат два химически разных катиона или кислотных остатка – *двойными* и *смешанными* солями. При наличии водорода в составе кислотного остатка соли называются *кислыми*, а при наличии в составе солей гидроксогрупп OH^- или атомов кислорода O^{2-} – *оснóвными* солями. Соли – это третий тип сложных веществ.

Обширным типом сложных веществ являются *бинарные соединения* – неорганические сложные вещества, которые не относятся к оксидам, гидроксидам и солям. К ним принадлежат все двухэлементные соединения, в том числе и соединения кислорода, не являющиеся оксидами по химическим свойствам, а также многоэлементные соединения, которые включают или более одного катиона (аниона) или сложный катион (анион). Бинарные соединения – это четвертый тип сложных веществ.

Рассмотрим подробнее состав, номенклатуру, химические свойства и способы получения важнейших типов неорганических сложных веществ.

Гидроксиды. Кислотные и оснóвные гидроксиды.

Гидроксиды образованы атомами некоторого элемента $Э^{n+}$ (кроме фтора и кислорода) и гидроксогруппами OH^-.

Общая формула гидроксидов (за некоторым исключением) $Э(OH)_n$, где $n = 1 \div 6$. Форма гидроксидов с $n > 2$, содержащая больше атомов кислорода и водорода называется *орто*-формой, а содержащая меньше атомов кислорода и водорода – *мета*-формой (другими словами, формулы *орто*- и *мета*-гидроксидов различаются по «содержанию» H_2O):

орто-форма	$Э(OH)_3$	$Э(OH)_4$	$ЭO(OH)_3$	$Э(OH)_6$
мета-форма	$ЭO(OH)$	$ЭO(OH)_2$	$ЭO_2(OH)$	$ЭO_2(OH)_2$

Гидроксиды делятся на две группы: кислотные и основные гидроксиды.

Кислотные гидроксиды (*кислородсодержащие кислоты*) всегда содержат атомы водорода, способные замещаться на атомы металла в соответствии со стехиометрической валентностью.

Большинство типично кислотных гидроксидов находится в *мета*-форме. При записи формул кислотных гидроксидов атомы водорода ставят на первое место, учитывая их электролитическую диссоциацию в воде (см. разд. 8), например, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4 и H_2CO_3, а не $SO_2(OH)_2$, $NO_2(OH)$, $PO(OH)_3$ и $CO(OH)_2$.

В табл. 10.1 приведены названия распространенных кислотных гидроксидов, состоящие из собственного названия – прилагательного и группового термина «кислота», и названия соответствующих кислотных остатков (прочерк означает, что гидроксид не известен).

Эти названия необходимо выучить. Названия кислотных остатков используются в названиях солей. Обратите внимание на гидрат $SO_2 \cdot nH_2O$, его часто (и неверно) называют сернистой кислотой H_2SO_3, хотя вещество состава H_2SO_3 не существует.

Осно́вные гидроксиды (*основания*) содержат гидроксогруппы OH^-, способные замещаться на кислотные остатки. Все осно́вные гидроксиды находятся в *орто*-форме, они образованы катионами металлов M^{n+} ($n = 1$ и 2, реже 3 и 4).

Их названия:

$LiOH$ – гидроксид лития	$Cu(OH)_2$ – гидроксид меди(II)
$Ba(OH)_2$ – гидроксид бария	$La(OH)_3$ – гидроксид лантана(III)

Распространенные сильноосно́вные гидроксиды (щелочи) имеют также тривиальные названия, которые широко используются в лабораторной практике:

$NaOH$ – едкий натр	$Ca(OH)_2$ – гашеная известь
KOH – едкое кали	$Ba(OH)_2$ – едкий барит

Таблица 10.1. **Распространенные кислородсодержащие кислоты и кислотные остатки**

Кислота	Кислотный остаток
H_2CO_3 – угольная	CO_3^{2-} – карбонат
	HCO_3^- – гидрокарбонат
$HClO$ – хлорноватистая	ClO^- – гипохлорит
$HClO_2$ – хлористая	ClO_2^- – хлорит
$HClO_3$ – хлорноватая	ClO_3^- – хлорат
$HClO_4$ – хлорная	ClO_4^- – перхлорат
H_2CrO_4 – хромовая	CrO_4^{2-} – хромат
H_2CrO_7 – дихромовая	$Cr_2O_7^{2-}$ – дихромат
$HMnO_4$ – марганцовая	MnO_4^- – перманганат
	MnO_4^{2-} – манганат
HNO_2 – азотистая	NO_2^- – нитрит
HNO_3 – азотная	NO_3^- – нитрат
HPO_3 – метафосфорная	PO_3^- – метафосфат
H_3PO_4 – ортофосфорная	PO_4^{3-} – ортофосфат
	HPO_4^{2-} – гидроортофосфат
	$H_2PO_4^-$ – дигидроортофосфат
$H_4P_2O_7$ – дифосфорная	$P_4O_7^{4-}$ — дифосфат
$SO_2 \cdot nH_2O$ – полигидрат диоксида серы	SO_3^{2-} – сульфит
	HSO_3^- – гидросульфит
H_2SO_4 – серная	SO_4^{2-} – сульфат
	HSO_4^- – гидросульфат
$H_2S_2O_7$ – дисерная	$S_2O_7^{2-}$ – дисульфат
H_2SiO_3 – метакремниевая	SiO_3^{2-} – метасиликат
H_4SiO_4 – ортокремниевая	SiO_4^{4-} – ортосиликат

Важнейшее химическое свойство осно́вных и кислотных гидроксидов – взаимодействие их между собой с образованием солей (*реакция нейтрализации*, или *солеобразования*):

а) $Ca(OH)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4\downarrow + 2H_2O$,

б) $Ca(OH)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(HSO_4)_2 + 2H_2O$,

в) $2Ca(OH)_2 + H_2SO_4 = Ca_2SO_4(OH)_2\downarrow + 2H_2O$.

Соли. В состав *солей* входят катионы M^{n+} и кислотные остатки. Если кислотный остаток не содержит водорода, соли называются *средними*.

Названия средних солей:

$CaSO_4$ – сульфат кальция $\quad$ $Ba_3(PO_4)_2$ – ортофосфат бария

$Pb(NO_3)_2$ – нитрат свинца(II) $\quad$ $KClO_3$ – хлорат калия

Для многих средних солей в лабораторной практике

используются тривиальные названия, например:

Na_2CO_3 – сода	$NaHCO_3$ – питьевая сода
K_2CO_3 – поташ	$KClO_3$ – бертолетова соль
$CaCO_3$ – мел	KNO_3 – (индийская) селитра
$K_2Cr_2O_7$ – хромпик	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – медный купорос

Средние соли – продукты полной нейтрализации оснований кислотами, например:

$$3Ba(OH)_2 + 2H_3PO_4 = Ba_3(PO_4)_2\downarrow + 6H_2O.$$

Средние соли вступают в реакции обмена в водном растворе с другими солями, кислотами и щелочами:

а) $Pb(NO_3)_2 + K_2S = PbS\downarrow + 2KNO_3$,

б) $CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$,

в) $Ag_2CO_3 + 2HNO_3 = 2AgNO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$.

Реакции, приведенные выше, являются распространенными способами получения солей. Кроме того, средние соли образуются при взаимодействии металлов с кислотами:

а) $Fe + H_2SO_4$ (разб.) $= FeSO_4 + H_2\uparrow$,

б) $Cu + 4HNO_3$ (конц.) $= Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$.

Многие средние соли находятся в земной коре в виде минералов, имеющих промышленное значение, например, магнезит $MgCO_3$, кальцит (мрамор) $CaCO_3$, витлокит $Ca_3(PO_4)_2$, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, фенакит Be_2SiO_4 и др.

Соли, содержащие кислотные остатки с незамещенными атомами водорода, называются *кислыми*. Названия кислых солей:

$Ca(HSO_4)_2$ – гидросульфат кальция	$Ba(H_2PO_4)_2$ – дигидроортофосфат бария
$Fe(HCO_3)_2$ – гидрокарбонат железа(II)	$BaHPO_4$ – гидроортофосфат бария

Кислые соли – продукты неполной нейтрализации кислоты основанием, например:

а) $Ba(OH)_2 + 2H_3PO_4 = Ba(H_2PO_4)_2 + 2H_2O$,

б) $Ba(OH)_2 + H_3PO_4 = BaHPO_4\downarrow + 2H_2O$.

Возможна и дальнейшая нейтрализация кислых солей

избытком основания:

а) $Ba(OH)_2 + Ba(H_2PO_4)_2 = 2BaHPO_4\downarrow + 2H_2O$,

б) $Ba(OH)_2 + 2BaHPO_4 = Ba_3(PO_4)_2\downarrow + 2H_2O$.

Соли, содержащие в своем составе гидроксогруппы, называются *оснóвными*. Названия оснóвных солей:

$Ca_2SO_4(OH)_2$ – дигидроксид-сульфат кальция

$CoNO_3(OH)$ – гидроксид-нитрат кобальта(II)

$Al_2SiO_4(OH)_2$ – дигидроксид-ортосиликат алюминия

Иногда формулы оснóвных солей записывают по-другому, объединяя в одной скобке катион металла и гидроксогруппу (это не очень точно для твердых солей, поскольку ионы M^{n+} и OH^- находятся в разных узлах кристаллической решетки, но верно для солей в растворе, хотя они очень плохо растворимы в воде и концентрация связанных между собой ионов M^{n+} и OH^- чрезвычайно мала). Иная запись формулы влечет за собой изменение названия:

$(CaOH)_2SO_4$ – сульфат гидроксокальция

$(CoOH)NO_3$ – нитрат гидроксокобальта(II)

$(AlOH)_2SiO_4$ – ортосиликат гидроксоалюминия

Большинство оснóвных солей малорастворимо в воде.

Многие оснóвные соли являются минералами, например малахит $Cu_2CO_3(OH)_2$, гидроксиапатит $Ca_5(PO_4)_3OH$, герхардтит $Cu_2NO_3(OH)_3$, бутлерит $FeSO_4(OH)$ и др.

Оснóвные соли – продукты неполной нейтрализации основания кислотой:

$Co(OH)_2 + HNO_3 = CoNO_3(OH)\downarrow + H_2O$.

Возможна дальнейшая нейтрализация оснóвных солей избытком кислоты:

$CoNO_3(OH) + HNO_3 = Co(NO_3)_2 + H_2O$.

Сильные кислоты разрушают кислые соли слабых кислот, а щелочи – оснóвные соли малорастворимых оснований, например:

а) $Ba(H_2PO_4)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2H_3PO_4$,

б) $CoNO_3(OH) + NaOH = Co(OH)_2\downarrow + NaNO_3$.

Известны также соли, содержащие два химически разных катиона (двойные соли) или аниона (смешанные соли).

Например:

$KAl(SO_4)_2$ – сульфат алюминия-калия

$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ – сульфат диаммония-железа(II)

$LiAl(SiO_3)_2$ – метасиликат алюминия-лития

$Na_3CO_3(HCO_3)$ – гидрокарбонат-карбонат натрия

$Na_2IO_3(NO_3)$ – нитрат-иодат натрия

Большинство двойных и смешанных солей малорастворимо в воде.

Многие из них являются промышленно важными минералами, например, шёнит $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, доломит $CaMg(CO_3)_2$, чилийская селитра (нитронатрит) $Na_2IO_3(NO_3)$, алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, изумруд $Be_3Al_2(SiO_3)_6$, фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$ и многие другие.

Кислотные и осно́вные оксиды. При полной дегидратации гидроксидов всегда получаются *оксиды*:

$H_2SO_4 = SO_3 + H_2O$, $2LiOH = Li_2O + H_2O$,

$H_2CO_3 = CO_2 + H_2O$, $Ca(OH)_2 = CaO + H_2O$.

Кислотам H_2SO_4 и H_2CO_3 отвечают *кислотные оксиды*, основаниям LiOH и $Ca(OH)_2$ – *осно́вные оксиды*. Степени окисления элементов совпадают в гидроксиде и оксиде ($H_2S^{VI}O_4$ – $S^{VI}O_3$, $Li^{I}OH$ – Li^{I}_2O).

Названия оксидов:

SO_3 – триоксид серы	Li_2O – оксид лития
CO_2 – диоксид углерода	CaO – оксид кальция
N_2O_5 – пентаоксид диазота	FeO – оксид железа(II)

Кислотные и осно́вные оксиды сохраняют солеобразующие свойства соответствующих гидроксидов при взаимодействии с противоположными по свойствам гидроксидами или между собой:

а) $N_2O_5 + 2NaOH = 2NaNO_3 + H_2O$,

б) $3CaO + 2H_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 3H_2O$,

в) $Li_2O + SO_3 = Li_2SO_4$.

Некоторые (но далеко не все) кислотные и осно́вные оксиды реагируют с водой, переходя в кислотные и осно́вные гидроксиды.

4 1045

Примеры:

а) $Cl_2O_7 + H_2O = 2HClO_4$, $P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$,

б) $Na_2O + H_2O = 2NaOH$, $BaO + H_2O = Ba(OH)_2$.

Осно́вные и кислотные оксиды можно получить при сжигании металлов и неметаллов в кислороде (или на воздухе):

а) $4Li + O_2 = 2Li_2O$, $2Mg + O_2 = 2MgO$,

б) $S + O_2 = SO_2$, $4P + 5O_2 = 2P_2O_5$.

В природе кислотные и осно́вные оксиды встречаются в виде минералов, например кварц (горный хрусталь, кремнезём, песок) SiO_2, опал (яшма) $SiO_2 \cdot nH_2O$, известь CaO, тенорит CuO, куприт Cu_2O и др.

Амфотерные гидроксиды и оксиды. *Амфотерность* (двойственность свойств) гидроксидов и оксидов некоторых элементов проявляется в образовании ими двух рядов солей. Например, для гидроксида и оксида алюминия:

а) $2Al(OH)_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$,

$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$,

б) $2Al(OH)_3 + Na_2O = 2NaAlO_2 + 3H_2O$,

$Al_2O_3 + 2NaOH_{(т)} \xrightarrow{t} 2NaAlO_2 + H_2O$.

В реакциях (а) $Al(OH)_3$ и Al_2O_3 проявляют свойства осно́вных гидроксидов и оксидов, т. е. они подобно щелочам реагируют с кислотами и кислотными оксидами, образуя соль, в которой алюминий является катионом Al^{3+}. Напротив, в реакциях (б) $Al(OH)_3$ и Al_2O_3 выполняют функцию кислоты и кислотного оксида соответственно, образуя соль, в которой атом алюминия Al^{III} входит в состав аниона AlO_2^- (кислотного остатка), подобно N^V и S^{VI} в кислотных остатках NO_3^- и SO_4^{2-}.

Сам элемент алюминий проявляет в этих соединениях свойства металла и неметалла. Следовательно, алюминий – *амфотерный элемент*. Подобные свойства имеют также элементы А-групп – Be, Ga, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Po и др., а также большинство элементов Б-групп – Cr, Mn, Fe, Zn, Cd, Au и др. Например:

а) $Zn(OH)_2 + N_2O_5 = Zn(NO_3)_2 + H_2O$,

$ZnO + 2HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + H_2O$,

б) $Zn(OH)_2 + Na_2O = Na_2ZnO_2 + H_2O$,

$ZnO + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2O$.

Если амфотерный элемент имеет в соединениях несколько степеней окисления, то амфотерные свойства наиболее ярко проявляются для промежуточной степени окисления. Например, у хрома известны три степени окисления – (+II), (+III) и (+VI). Для Cr^{III} кислотные и оснóвные свойства выражены в равной степени, тогда как у Cr^{II} наблюдается преобладание оснóвных свойств, а у Cr^{VI} преобладание кислотных свойств:

CrO	Cr_2O_3		CrO_3
$Cr(OH)_2$	$Cr(OH)_3$		H_2CrO_4
оснóвные свойства	амфотерные свойства		кислотные свойства
↓	↓	↓	↓
катион Cr^{2+}	катион Cr^{3+}	атом Cr^{III}	атом Cr^{VI}
$CrSO_4$	$Cr(NO_3)_3$	$NaCrO_2$	K_2CrO_4
$Cr(ClO_4)_2$	$KCr(SO_4)_2$	$LiCrO_2$	$K_2Cr_2O_7$

Очень часто амфотерные гидроксиды элементов в степени окисления (+III) существуют также в *мета*-форме, например $AlO(OH)$ – метагидроксид алюминия, $FeO(OH)$ – метагидроксид железа [для железа *орто*-форма $Fe(OH)_3$ не существует].

Амфотерные гидроксиды практически нерастворимы в воде; наилучший способ их получения – осаждение из водного раствора с помощью гидрата аммиака:

$$Al(NO_3)_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O) \xrightarrow{20^\circ C} Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4NO_3,$$

$$Al(NO_3)_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O) \xrightarrow{80^\circ C} AlO(OH)\downarrow + 3NH_4NO_3 + H_2O.$$

Гидрат аммиака – слабое основание; в случае же использования щелочей (в избытке) гидроксид алюминия не осаждается, поскольку алюминий в силу своей амфотерности легко перейдет в анион:

$$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4].$$

Примеры неосаждения амфотерных гидроксидов алюминия и цинка из водных растворов солей:

$$Al(NO_3)_3 + 4NaOH\ (\text{конц.}) = Na[Al(OH)_4] + 3NaNO_3,$$

$ZnSO_4 + 4NaOH$ (конц) $= Na_2[Zn(OH)_4] + Na_2SO_4$.

Образующиеся соли называются комплексными, так как они включают *комплексные* анионы $[Al(OH)_4]^-$ и $[Zn(OH)_4]^{2-}$; названия этих солей:

$Na[Al(OH)_4]$ – тетрагидроксоалюминат(III) натрия

$Na_2[Zn(OH)_4]$ – тетрагидроксоцинкат(II) натрия

тогда как соли, полученные выше при нагревании оксидов Al_2O_3 и ZnO с твердой щелочью называются иначе:

$NaAlO_2$ – диоксоалюминат(III) натрия

Na_2ZnO_2 – диоксоцинкат(II) натрия

Часто эти названия упрощают (хотя это и не рекомендуется) и говорят об алюминатах и цинкатах.

При подкислении растворов этих комплексных солей происходит разрушение комплексов:

а) $Na[Al(OH)_4] + HNO_3$ (разб.) $= Al(OH)_3\downarrow + NaNO_3 + H_2O$,

$Na[Al(OH)_4] + 4HNO_3$ (конц.) $= Al(NO_3)_3 + NaNO_3 + 4H_2O$,

б) $2Na[Al(OH)_4] + CO_2 = 2Al(OH)_3\downarrow + Na_2CO_3 + H_2O$.

Для многих амфотерных элементов точные формулы гидроксидов неизвестны, поскольку из водного раствора вместо гидроксидов выпадают *гидратированные оксиды*, например $Au_2O_3 \cdot nH_2O$, $MnO_2 \cdot nH_2O$, $GeO_2 \cdot nH_2O$, $Sb_2O_3 \cdot nH_2O$, $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ и др.

Амфотерные элементы в свободном виде взаимодействуют как с типичными кислотами, так и со щелочами:

$Al + 3H_2SO_4$ (разб.) $= Al_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow$,

$Al + 6H_2O + 2NaOH$ (конц.) $= 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$.

Амфотерные гидроксиды и особенно оксиды широко распространены в природе; упомянем самые известные минералы – гиббсит $Al(OH)_3$; бёмит (диаспор, боксит) AlO(OH), гётит FeO(OH), корунд (глинозём) Al_2O_3, гематит Fe_2O_3, пиролюзит MnO_2, глёт (массикот) PbO, касситерит SnO_2 и многие другие.

Бинарные соединения. Большинство двухэлементных соединений (кроме оснóвных, амфотерных и кислотных оксидов) и многоэлементных соединений (кроме гидроксидов и солей) относится к *бинарным соединениям*, например H_2O, KBr, H_2S, N_2O, NH_3, CaC_2, SiH_4, H_2O_2, NH_4Cl, Mg_3N_2 и др.

Кислородные бинарные соединения, например, CO, NO, NO_2 и $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$ называются оксидами, но они не могут быть отнесены ни к одному из рассмотренных ранее типов оксидов.

Действительно, оксиды CO и NO не имеют кислотных гидроксидов (хотя C и N – неметаллы), они не образуют солей, в состав анионов которых входили бы C^{II} и N^{II}. Поэтому оксиды CO и NO называют *несолеобразующими* оксидами.

Диоксид азота NO_2, реагируя со щелочами, образует две соли, содержащие N^{III} и N^{V}:

$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_2 + NaNO_3,$$

но не существуют кислота и соли, содержавшие бы N^{IV}.

Двойной оксид $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$ содержит катионы амфотерного элемента – железа в двух разных степенях окисления и при взаимодействии с кислотами образует не одну, а две разные соли:

$$(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + 4H_2SO_4 = FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O.$$

Формально этот двойной оксид «содержит» оксиды $Fe^{II}O$ и $Fe_2^{III}O_3$, проявляющие основные и амфотерные свойства соответственно; известны соли – ферраты(III) $NaFeO_2$ и $KFeO_2$. С этой точки зрения, если записать формулу двойного оксида как соль железа(II) – $Fe^{II}(Fe^{III}O_2)_2$, такие двойные оксиды называют *солеобразными* оксидами, т. е. похожими на соли, но не являющимися ими в действительности.

Ионные бинарные соединения, такие как AgF, KCl, Na_2S, $Ba(HS)_2$, NH_4Br и PbI_2, построены, подобно солям, из реальных катионов и анионов. Их называют *бескислородными* солями. Эти соли рассматривают как продукты замещения водорода в соединениях, например, H_2S, HF, HCl, HBr и HI.

Последние в водном растворе диссоциируют так же, как и кислоты HNO_3, H_2SO_4 и H_2CO_3, поэтому их называют *бескислородными* кислотами.

Водный раствор хлороводорода HCl – это хлороводородная кислота (если раствор концентрированный – соляная кислота), раствор сероводорода H_2S – сероводородная кислота и т. п.

Реакции нейтрализации с участием бескислородных кислот:

а) $HBr + NH_3 \cdot H_2O = NH_4Br + H_2O,$

б) $2H_2S + Ba(OH)_2 = Ba(HS)_2 + 2H_2O$,

в) $2HI + Pb(OH)_2 = PbI_2\downarrow + 2H_2O$.

Бинарные соединения синтезируют из простых веществ или другими способами:

а) $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$,

б) $Ca + 2C$ (графит) $= CaC_2$ (ацетиленид кальция)

в) $2Al + 3I_2 = 2AlI_3$,

г) $NH_3 + HCl = NH_4Cl$.

Напомним, что некоторые бинарные соединения легко гидролизуются водой (см. разд. 8), однако большинство из них являются очень устойчивыми и не разрушаются в воде, кислотах и щелочах.

Встречаются двойные и смешанные бинарные соединения, например:

$KMgCl_3$ - хлорид магния-калия

$Pb(Cl)F$ - фторид-хлорид свинца

SCl_2O_2 - диоксид-дихлорид серы

$(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$ - оксид дижелеза(III)-железа(II)

$(CaTi)O_3$ - триоксид титана-кальция

Многие бинарные соединения находятся в природе в виде минералов и являются ценным минеральным сырьем для промышленности:

$NaCl$	- галит (поваренная соль)	$(MgAl_2)O_4$	шпинель благородная
KCl	- сильвин	$(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$	- магнетит
$KMgCl_3$	- карналлит	$(Pb_2^{II}Pb^{IV})O_4$	- сурик
$Fe(S_2)$	пирит	$(FeCu)S_2$	халькопирит
CaF_2	- флюорит	$Fe(As)S$	- арсенопирит
Hg_2Cl_2	- ка́ломель	HgS	- ки́новарь
ZnS	вюрцит (сфалерит)	As_2S_3	аурипигмент
		As_4S_4	- реальгар
MoS_2	- молибденит	$NiAs$	никелин

Общая сводка всех рассмотренных типов неорганических веществ приведена на рис. 11.

Большое число примеров реакций с участием важнейших типов простых и сложных веществ содержится в последую-

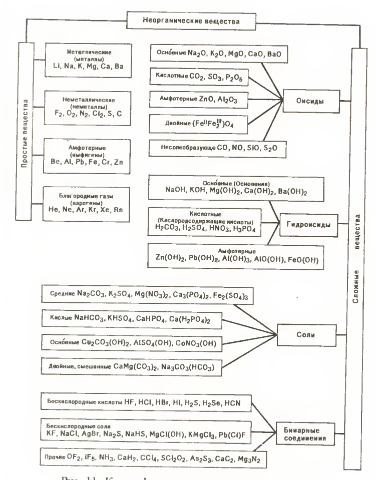


Рис. 11. Классификация неорганических веществ

щих разделах, посвященных химии элементов и их соединений.

Упражнения

10.1. Распределите соли по группам и составьте их названия: $NaHSO_4$, $FeSO_4(OH)$, K_2S, $Ba(HCO_3)_2$, K_2SO_4, NaHS, $Al(NO_3)_2OH$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CaHPO_4$, $Ca(H_2PO_4)_2$, $Ca_2CO_3(OH)_2$, Pb(Cl)F, $KCr(SO_4)_2$, $Mn(ClO_4)_2$, $CaMg(CO_3)_2$, Mg(Cl)OH, $FeCl_2$, CrI_3.

10.2. Составьте названия следующих солей: $LiBrO_4$, $Na_2Cr_2O_7$, $Pb(IO_3)_2$, PbI_2, $Na_4P_2O_7$, K_2Se, $NaClO$, $CsMnO_4$, CaF_2, $NaClO_2$, $Rb_2S_2O_7$, $CuBr_2$.

10.3. Составьте уравнения реакций нейтрализации (солеобразования):

$KOH + H_2SO_4 =$ (средняя и кислая соли)

$Fe(OH)_2 + HCl =$ (средняя соль, основная соль$\downarrow$)

$Ba(OH)_2 + H_3PO_4 =$ (средняя и кислые соли)

$Al(OH)_3 + HClO_4 =$ (средняя соль, основные соли$\downarrow$)

$Sr(OH)_2 + H_2S =$ (средняя и кислая соль)

$Ba(OH)_2 + H_2CO_3 =$ (средняя соль, основная соль$\downarrow$, кислая соль)

Назовите эти соли. На образование какой из солей каждого примера затрачено наименьшее и наибольшее количество кислоты?

10.4. Установите, можно ли утверждать, что в каждой реакции получится о д н а соль:

$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 =$

$KOH + H_3PO_4 =$

$CsOH + HClO_3 =$

$La(OH)_3 + HClO_4 =$

$LiOH + HNO_3 =$

$Ba(OH)_2 + H_2CO_3 =$

Ответ подтвердите уравнениями реакций. Возможен ли перевод: а) всех средних солей в кислые и основные соли, б) образовавшихся кислых и основных солей в средние соли?

10.5. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций двойного обмена:

$CaSO_{3(т)} + H_2SO_4 =$

$Ag_2CO_3 + HCl =$

$CuSO_4 + BaS =$

$Ca(CH_3COO)_2 + H_3PO_4 =$

$FeSO_4 + NH_3 \cdot H_2O =$

$FeO(OH) + HNO_3 =$

10.6. Составьте уравнения термических реакций с участием солей:

а) сульфат цинка(II) + гидрокарбонат калия = карбонат цинка(II) + сульфат калия + карбонат калия + диоксид углерода + вода

б) дифосфат цинка(II) = ортофосфат цинка(II) + пентаоксид дифосфора

в) гидроортофосфат натрия = дифосфат натрия + вода

г) гидроксид-сульфат алюминия = сульфат алюминия + оксид алюминия + вода

д) дигидроортофосфат бария = метафосфат бария + вода

е) дигидроксид-карбонат меди(II) = оксид меди(II) + вода + + диоксид углерода

ж) гидрокарбонат магния + гидроксид магния = карбонат магния + вода

10.7. Составьте в общем виде схемы получения средних солей (не менее 16 способов), например:

1) кислота + основание = средняя соль + вода

2) кислая соль + основание (щелочь) = средняя соль + вода и т. д. Сопроводите каждый способ примером.

10.8. Выведите формулы оксидов, отвечающих гидроксидам HNO_2, $Be(OH)_2$, HIO_3, H_2CrO_4, $Cr(OH)_3$, H_2SiO_3, $B(OH)_3$, $La(OH)_3$, H_4SiO_4, $CrO(OH)$, $Cu(OH)_2$, $HClO$, $Th(OH)_4$, $HClO_4$, $Sr(OH)_2$, $FeO(OH)$, H_2SeO_4, HNO_3. Назовите гидроксиды и оксиды.

10.9. Выведите формулы гидроксидов, отвечающих оксидам As_2O_3, ZnO, As_2O_5, Mn_2O_3, SeO_2, Rb_2O, Mn_2O_7, P_2O_5, PbO, SO_3, Fe_2O_3. Назовите оксиды и гидроксиды.

10.10. Имеются оксиды CaO, Mn_2O_7, CrO_3, N_2O_5, Li_2O, Cl_2O_7, BaO. Составьте уравнения их реакций с водой.

10.11. Получите средние соли по следующим реакциям:

$P_2O_5 + LiO_2 =$	$Cl_2O_7 + Ca(OH)_2 =$
$CrO_3 + NaOH =$	$BaO + H_2SO_4 =$
$BaO + N_2O_5 =$	$Fe_2O_3 + HBr =$

10.12. Назовите (не составляя уравнений реакций) продукты взаимодействия оксидов:

$BaO + Mn_2O_7 =$	$Na_2O + N_2O_3 =$
$Cr_2O_3 + SO_3 =$	$BeO + K_2O =$

К каким группам оксидов относятся все реагенты?

10.13. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций:

$SO_2 + Ba(OH)_2 =$ (средняя соль, кислая соль)

$La_2O_3 + HNO_3 =$ (средняя соль, осно́вные соли↓)

$Na_2O + H_2O + H_2S =$ (средняя и кислая соли)

$SO_3 + Co(OH)_2 =$ (средняя соль, осно́вная соль↓)

$NiO + H_2O + SO_2 =$ (осно́вная соль↓)

10.14. Подберите коэффициенты в уравнениях реакций:

$P_2O_5 + KOH = K_3PO_4 + H_2O$	$La_2O_3 + HClO_4 = La(ClO_4)_3 + H_2O$
$P_2O_5 + HClO_4 = H_3PO_4 + Cl_2O_7$	$Hg(NO_3)_2 + HBr = HgBr_2 + HNO_3$
$I_2O_5 + H_2O = HIO_3$	$Bi(NO_3)_3 + H_2S = Bi_2S_3 + HNO_3$

10.15. Докажите амфотерность: а) гидроксида бериллия, б) гидроксида хрома(III) составлением уравнений их реакций с серной кислотой и твердым гидроксидом калия.

10.16. Составьте уравнения следующих реакций:

а) $Al(OH)_3 + HClO_4 =$, $Al(OH)_3 + KOH =$

$Al_2O_3 + SO_3 =$, $Al_2O_3 + K_2O =$

б) $Zn(OH)_2 + HNO_3 =$, $Zn(OH)_2 + KOH =$

$ZnO + N_2O_5 =$, $ZnO + K_2O =$

Назовите полученные соли.

10.17. Укажите, как изменяются свойства элементов при повышении их степени окисления в следующих рядах:

а) $MnO - Mn_2O_3 - MnO_2 - Mn_2O_7$

б) $CrO - Cr_2O_3 - CrO_2 - Cr_2O_5 - CrO_3$

в) $V(OH)_2 - VO(OH) - VO(OH)_2 - V_2O_5 \cdot 3H_2O$

г) $Fe^{2+} - Fe^{3+}/FeO_2^- - FeO_4^{2-}$

10.18. Составьте уравнения термических реакций с участием амфотерных гидроксидов и оксидов:

$Cr_2O_3 + K_2S_2O_7 = KCr(SO_4)_2 + K_2SO_4$

$Al_2O_3 + K_2CO_3 = KAlO_2 + CO_2$

$FeO(OH) + Ba(OH)_2 = (BaFe_2)O_4 + H_2O$

$BeO + K_2S_2O_7 = K_2Be(SO_4)_2$

$Ga(OH)_3 + KHSO_4 = KGa(SO_4)_2 + K_2SO_4 + H_2O$

10.19. Руководствуясь положением элементов в Периодической системе, составьте формулы бинарных соединений:

а) фосфора – с литием, кальцием, азотом, бромом, водородом

б) алюминия – с водородом, углеродом, азотом, серой, хромом

в) брома – с барием, бором, углеродом, водородом, цинком

г) серы – с фосфором, углеродом, водородом, магнием, кадмием.

Укажите, какие из них являются бескислородными кислотами и солями.

10.20. Составьте уравнения термических реакций получения двойных оксидов:

$Fe(OH)_2 + FeO(OH) =$	$Mg(OH)_2 + Al(OH)_3 =$
$Ca(OH)_2 + TiO(OH)_2 =$	$Pb(OH)_2 + PbO_2 \cdot nH_2O =$

10.21. Укажите (не составляя уравнений реакций), какие бинарные соединения образуются в следующих парах реагентов:

$H_2 + F_2 =$	$Mg + NH_3 =$
$Ba + C$ (графит) $=$	$As + S =$
$Ca + F_2 =$	$NH_3 + H_2S =$ (кислая соль)
$Ca + H_2 =$	$NH_3 + HI =$
$Si + N_2 =$	$K + Mg + Cl_2 =$
$N_2 + O_2 =$	$FeS + HCl =$

Ваш ответ подтвердите составлением уравнений реакций.

10.22. Составьте уравнения термических реакций получения бинарных соединений:

а) дихромат калия + серная кислота + хлорид натрия = диоксид-дихлорид хрома + сульфат калия + сульфат натрия + вода

б) нитрид кальция + хлорид аммония = хлорид кальция + аммиак

в) оксид бора + фторид кальция + серная кислота = трифторид бора + сульфат кальция + вода

г) сульфат аммония + гидроксид кальция = аммиак + сульфат кальция + вода

д) фторид кальция + серная кислота = сульфат кальция + фтороводород

е) сульфид хрома(III) + вода = метагидроксид хрома + сероводород

10.23. Составьте молекулярные и ионные (где это возможно) уравнения реакций по схемам (другие реагенты выберите сами):

а) $Na \longrightarrow Na_2O \longrightarrow NaOH \longrightarrow Na_3PO_4 \longrightarrow NaNO_3$

б) $C \longrightarrow CO_2 \longrightarrow H_2CO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 \longrightarrow BaCO_3 \longrightarrow CO_2$

в) $Al \longrightarrow Al_2O_3 \longrightarrow AlBr_3 \longrightarrow Al(OH)_3 \longrightarrow KAlO_2$

10.24. Даны вещества: Na_2O, H_2O, Fe_2O_3, SO_3 и Zn. Используя только эти вещества и(или) продукты их взаимодействия между собой, предложите все возможные способы получения соединений:

гидроксид натрия	диоксоцинкат(II) натрия
серная кислота	тетрагидроксоцинкат(II) натрия
сульфат натрия	сульфат железа(III)
оксид цинка	метагидроксид железа
сульфат цинка(II)	оксид железа(III)
гидроксид цинка(II)	диоксоферрат(III) натрия

10.25. Приведите уравнения реакций получения следующих продуктов:

ортофосфат натрия (4 способа)	тетрагидроксобериллат(II) натрия (3 способа)
оксид хрома(III) (3 способа)	гексагидроксохромат(III) натрия (2 способа)
сульфат кальция (7 способов)	гидроксид цинка(II) (5 способов)

Все другие необходимые реактивы подберите сами.

10.26. Осуществите следующие превращения

а) $BaCO_3 \longrightarrow Ba(HCO_3)_2 \longrightarrow BaCO_3 \longrightarrow$
$\longrightarrow Ba_2CO_3(OH)_2 \longrightarrow BaO$

б) $Cu \longrightarrow CuSO_4 \longrightarrow Cu_2SO_4(OH)_2 \longrightarrow Cu(OH)_2 \longrightarrow$
$\longrightarrow Cu(HSO_4)_2$

в) $Al_2O_3 \longrightarrow AlCl_3 \longrightarrow AlCl_2(OH) \longrightarrow$
$\longrightarrow AlCl(OH)_2 \longrightarrow Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3$

г) $P \longrightarrow P_2O_5 \longrightarrow H_3PO_4 \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 \longrightarrow$
$\longrightarrow CaHPO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2$

д) $Al \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 \longrightarrow Al(NO_3)_3 \longrightarrow AlNO_3(OH)_2 \longrightarrow$
$\longrightarrow Al(OH)_3$

10.27. Подберите коэффициенты в ионных уравнениях реакций и составьте возможные молекулярные уравнения:

$Cr^{3+} + NH_3 \cdot H_2O = Cr(OH)_3\downarrow + HN_4^+$

$[Cr(OH)_6]^{3-} + H^+ = Cr^{3+} + H_2O$

$[Sn(OH)_6]^{2-} + H^+ = SnO_2\downarrow + H_2O$

$CrO_4^{2-} + H^+ = Cr_2O_7^{2-} + H_2O$

$Ag^+ + OH^- = Ag_2O\downarrow + H_2O$

$Pb^{2+} + OH^- = [Pb(OH)_4]^{2-}$

10.28. См. упражнение 10.27:

$HAsO_4^{2-} + Ag^+ = Ag_3AsO_4\downarrow + H^+$

$HS^- + Ag^+ = Ag_2S\downarrow + H_2S\uparrow$

$IF_5 + OH^- = IO_3^- + F^- + H_2O$

$Al^{3+} + H_2O + S^{2-} = Al(OH)_3\downarrow + H_2S\uparrow$

$[Al(OH)_4]^- + NH_4^+ = Al(OH)_3\downarrow + NH_3 \cdot H_2O$

$[Cr(OH)_6]^{3-} + CO_2 = Cr(OH)_3\downarrow + HCO_3^-$

10.29. Имеется разбавленный раствор азотной кислоты, содержащий 0,2 моль растворенного вещества. Требуется нейтрализовать этот раствор до pH 7. Определите (устно), возможно ли это при использовании растворов, содержащих: а) 0,3 моль сероводорода, б) 0,1 моль гидроксида бария, в) 0,2 моль гидрата аммиака, г) 0,2 моль гидрокарбоната калия, д) 0,1 моль гидроксида натрия. Ответ: (а, б, г) да, (в, д) нет.

10.30. Смешивают равные объемы 0,001M растворов: а) NaOH и HClO, б) KOH и HBr, в) $NH_3 \cdot H_2O$ и HNO_3. Какое значение pH (< 7, > 7, $= 7$) имеет каждая смесь? Почему?

10.31. В раствор хлорида алюминия вносят порошок цинка, а в раствор ортофосфата натрия — порошок алюминия. В обоих опытах наблюдают выделение газа. Составьте уравнения соответствующих реакций.

11. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕМЕТАЛЛОВ. ВОДОРОД. ВОДА

Общая характеристика неметаллов. Положение неметаллов в Периодической системе элементов. Особенности электронного строения атомов неметаллов. Электроотрицательность и окислительная способность неметаллов. Неметаллические простые вещества.

Водород. Положение водорода в Периодической системе. Изотопы водорода. Строение электронной оболочки атома водорода, характерные степени окисления. Водород как простое вещество. Строение молекулы. Физико-химические свойства. Получение и применение водорода. Распространение в природе.

Вода. Строение молекулы. Физические свойства, аномалии во

ды. Химические свойства воды. Вода как растворитель. Тяжелая вода.

Неметаллы. Элементы с неметаллическими свойствами занимают правый верхний угол Периодической системы:

Группа	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
2-й период	B	C	N	O	F
3-й период		Si	P	S	Cl
4-й период			As	Se	Br
5-й период				Te	I
6-й период					At

Общая электронная конфигурация их атомов – ns^2np^{1-5}, где n – номер периода; отсюда вытекает большое разнообразие степеней окисления неметаллов в их соединениях.

Характерным свойством неметаллов является большее (по сравнению с металлами) число электронов на внешней электронной оболочке их атомов, а следовательно, бóльшая способность к присоединению электронов (окислительная способность), передаваемая высокими значениями их электроотрицательности.

В свободном виде встречаются газообразные (F_2, O_2, N_2, Cl_2) и твердые неметаллические простые вещества (B, C, Si, P, S, I_2 и др.), при комнатной температуре известен один жидкий неметалл – бром Br_2.

Водород. Элемент водорода H занимает особое место в Периодической системе. У него нет химических аналогов, он проявляет металлические и неметаллические свойства (поэтому часто в Периодической системе его помещают одновременно в IA- и в VIIA-группу).

Для водорода известно три изотопа: легкий водород (*протий*) ^1H, тяжелый водород (*дейтерий*) ^2H (D) и сверхтяжелый водород (*тритий*) ^3H (T). Протий и дейтерий – стабильные изотопы, а тритий радиоактивен (период полураспада 12,34 года). В природе преобладает легкий водород (99,985%, остальное – дейтерий).

Электронная конфигурация атома водорода $1s^1$, характерные степени окисления в соединениях – чаще (+I), реже (–I) (рис. 12).

Атом водорода имеет наименьшие размеры по сравнению с атомами других элементов, поэтому катион водорода (протон) H^+ обладает сильной проникающей способностью в электронные оболочки атомов других элементов. Атом водорода образует с атомами типичных неметаллов присущие только ему водородные связи.

+I — $H_2O, H^+ (H_3O^+), OH^-, HCl, H_2S, NaHS, NH_3, NH_4Cl, NaOH, H_2SO_4, Al(OH)_3, Na_3PO_4, NaHCO_3, AlSO_4(OH), MgCl(OH)$

0 — H_2, H^0

I — NaH, CaH_2, AlH_3, SiH_4

Рис. 12. Шкала степеней окисления водорода

По той же причине свободный катион водорода не существует в водном растворе, он соединяется с одной молекулой воды и образует катион оксония H_3O^+, где все три связи H—O одинаковы по длине, $l_{св} = 95$ пикометров (пм).

В свободном виде водород образует двухатомную молекулу H_2 с очень прочной ковалентной связью ($E_{св}$ = = 436 кДж/моль). Водород H_2 – самый легкий из газов ($\rho = 0{,}09$ г/л при н. у.), бесцветный, без запаха и вкуса, практически не растворяется в воде.

По химическим свойствам водород H_2 может проявлять в одних условиях восстановительные свойства (чаще), в других – окислительные свойства (реже):

восстановитель $H_2 - 2e^- = 2H^{+I}$,

окислитель $H_2 + 2e^- = 2H^{-I}$.

При соответствующих условиях он активно реагирует со многими металлами, неметаллами, оксидами и др., например:

$2H_2 + O_2 = 2H_2O$, $H_2 + S = H_2S$,

$H_2 + Ca = CaH_2$, $H_2 + CuO = Cu + H_2O$.

При этом образуются либо легколетучие (а часто при обычных условиях – газообразные) ковалентные соединения водорода (H_2O, H_2S, а также HCl, NH_3, SiH_4 и др.), либо – твердые ионные гидриды (CaH_2).

В промышленности водород получают электролизом воды (точнее – водных растворов инертных электролитов – кислот, щелочей и солей):

$$2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2H_2 \text{ (катод)} + O_2 \text{ (анод)},$$

электролизом хлорида натрия (см. разд. 12) и восстановлением водяного пара раскаленным коксом:

$$H_2O_{(г)} + C \text{ (кокс)} \rightleftarrows H_{2(г)} + CO_{(г)}.$$

В лаборатории водород получают взаимодействием более активных, чем он сам, восстановителей с кислотами-неокислителями или с водой (в щелочной среде), например:

$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2\uparrow$,

$Zn + H_2SO_4$ (разб.) $= ZnSO_4 + H_2\uparrow$,

$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow$,

$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$,

$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow$.

В этих реакциях водород вначале появляется в атомарном виде H^0 (водород *in statu nascendi*, лат.– в момент возникновения), а затем уже соединяется в молекулы ($2H^0 = H_2\uparrow$). *Атомарный водород* H^0 – очень сильный восстановитель; так, если в подкисленный раствор $KMnO_4$ внести гранулы цинка, то Zn восстанавливает водород до состояния H^0, а последний – перманганат калия (и почти все другие окислители):

$10H^0 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 2MnSO_4 + 8H_2O + K_2SO_4$.

Водород обладает способностью проникать во многие металлы (особенно хорошо в палладий, платину и никель); в них водород находится также в атомном состоянии.

Водород широко применяют при получении аммиака, хлороводорода, металлов, метанола, твердых жиров и других технически важных продуктов.

На Земле водород – девятый по распространенности элемент, он встречается главным образом в связанном виде (вода, живые организмы, нефть, уголь, минералы), массовая доля водорода равна 0,9%. Водород – наиболее распространенный элемент космоса, в состав космической материи входит 63% H, 36% He и 1% остальных элементов.

Вода. В природе наиболее распространенным соединением водорода является *вода* H_2O. При обычных условиях полярные молекулы воды образуют между собой водородные связи, при 20°C возникают ассоциаты $(H_2O)_4$. Это обусловливает аномалию температур плавления и кипения воды (они значительно выше, чем у ее химических аналогов – H_2S, H_2Se и H_2Te).

Чистая вода не имеет цвета, вкуса и запаха, толстые слои воды (более 5 м) имеют голубую окраску. Вода кипит при 100°C, а затвердевает в лед при 0°C, что сопровождается увеличением объема на 9%, т. е. лед легче жидкой воды (вторая аномалия воды). Наибольшую плотность ($\rho =$

= 1,00 г/мл) вода имеет не при 0°С, а при 4°С (третья аномалия воды).

Вода – чрезвычайно слабый электролит ($2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$); электропроводность чистой (дистиллированной) воды весьма мала.

По химическим свойствам вода – достаточно активное вещество; в подходящих условиях она реагирует со многими металлами и неметаллами, осно́вными и кислотными оксидами, например:

$2Li + 2H_2O = 2LiOH + H_2\uparrow,$

$Br_2 + H_2O \rightleftarrows HBr + HBrO,$

$BaO + H_2O = Ba(OH)_2,$

$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4.$

Благодаря полярности молекул воды в ней растворяются и диссоциируют многие ионные и ковалентные вещества типа оснований, кислот и солей, большинство солей вступают с водой в реакции обратимого гидролиза. Вода как растворитель способствует протеканию огромного числа обменных и окислительно-восстановительных реакций между веществами. Со многими безводными солями вода образует кристаллогидраты; один из методов обнаружения воды основан на переходе во влажной атмосфере белого сульфата меди(II) $CuSO_4$ в голубой медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Известна изотопная разновидность воды – *тяжелая вода* D_2O; в природных водах массовое отношение $D_2O : H_2O = 1 : 6000$. Константы D_2O отличаются от таковых для обычной воды: $t_{пл} = 3{,}8$°С, $t_{кип} = 101{,}4$°С, $\rho = 1{,}105$ г/мл. Растворимость большинства веществ в тяжелой воде значительно меньше, чем в обычной воде. Тяжелая вода ядовита, так как замедляет биологические процессы в живых организмах.

Тяжелая вода накапливается в остатке электролита при многоразовом электролизе воды. Используется как теплоноситель и замедлитель нейтронов в ядерных реакторах.

Упражнения

11.1. Объясните с точки зрения теории химической связи, почему существует молекула H_2, но не образуется: а) молекула H_3; б) молекула He_2. Существуют ли частицы H_2^+ и H_2^{2+}?

11.2. Расположите соединения в рядах: а) HBr, HF, HI, HCl; б) H_2Se, H_2S, H_2O, H_2Te; в) H_2O, CH_4, HF, NH_3 в порядке увеличения полярности связи.

11.3. Приведите примеры сходства химических свойств водорода со щелочными металлами и галогенами.

11.4. Приведите состав ядер протия, дейтерия, трития. Составьте электронные формулы молекул D_2 и T_2.

11.5. Составьте электронные формулы молекул D_2O и ND_3. Укажите степени окисления элементов и геометрическую форму молекул. Составьте формулы веществ: хлорид дейтерия, сульфат дейтерия, дейтерид лития, оксид трития.

11.6. Из приведенных формул выберите те, которые отвечают гидридам (H^{-1}): CH_4, SnH_4, NH_3, NaH, HBr, B_2H_6, AlH_3, H_2S, HN_3, H_2O_2, TiH_2, H_2O, HF. Сделанный выбор мотивируйте.

11.7. Какие химические функции может выполнять: а) молекула H_2; б) ион H^+; в) ион H^-. Ответ подтвердите примерами.

11.8. Подберите коэффициенты в уравнениях реакций:

$H_2 + TiO_2 = Ti + \ldots$	$H_2 + Li =$
$CH_4 + O_2 \rightleftarrows CO + H_2$	$H_2 + FeO =$
$Al + HCl = Al_2Cl_6 + H_2$	$H_2 + NF_3 = N_2 + \ldots$
$H_2 + WO_3 = W + \ldots$	$H_2 + XeF_6 \rightleftarrows Xe + \ldots$

11.9. Составьте уравнения реакций получения водорода:

$Ba + H_2O =$	$NaH + HCl$ (разб.) $=$
$Al + H_2O =$	$Zn + NaOH$ (конц.) $+ H_2O =$
$LiH + H_2O =$	$Fe + H_2O$ (пар) $= Fe_2O_3 + \ldots$
$SiH_4 + H_2O =$	$Al + H_2SO_4$ (разб.) $=$

11.10. Определите (устно) относительную плотность (по водороду) смеси $H_2 + He$, содержащей 50% (по объему) гелия. Ответ: 1,5.

11.11. Закончите уравнения реакций и подберите коэффициенты методом электронного баланса:

$H^0 + H_2SO_4$ (разб.) $+ K_2Cr_2O_7 = Cr_2(SO_4)_3 + \ldots$

$H^0 + KNO_3 = KNO_2 + \ldots$ (в разб. H_2SO_4)

$H^0 + KNO_3 = NH_3 \cdot H_2O + \ldots$ (в конц. NaOH)

11.12. Установите (устно), в каком случае выделяется больше водорода — при взаимодействии 12,3 г цинка с хлороводородной кислотой или с водой в щелочной среде?

11.13. При электролизе воды на аноде получено 8,4 л O_2 (при н. у.). Определите (устно) объем выделившегося на катоде водорода. Ответ: 16,8 л.

11.14. Водород на Земле встречается в химически связанном виде. Перечислите 4–5 примеров распространенных в природе водородсодержащих веществ

11.15. Определите (устно), у какого иона (H^+ или OH^-) в чистой воде больше: а) молярная концентрация; б) массовая доля.

12. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛОГЕНОВ. ХЛОР

Галогены – элементы VIIA-группы Периодической системы. Общая электронная формула, характерные степени окисления и электроотрицательность элементов. Простые вещества, их окислительная способность. Получение галогенов в свободном виде. Применение галогенов.

Водородные соединения галогенов. Химические свойства и получение галогеноводородов. Ионные и ковалентные галогениды, их гидролиз.

Кислородные соединения галогенов. Их свойства и получение. Фторид кислорода.

Хлор. Простое вещество, строение молекулы. Окислительные свойства. Взаимодействие хлора с водородом, металлами, неметаллами, водой, щелочами в водном растворе. Получение хлора в промышленности и в лаборатории. Применение и распространение в природе.

Хлороводород, строение молекулы. Растворение в воде. Хлороводородная (соляная) кислота, ее соли. Окислительно-восстановительные свойства. Качественная реакция на хлорид-ион. Получение и применение хлороводорода.

Кислородные соединения хлора. Окислительные свойства гипохлоритов. Термическое разложение хлората калия. Получение и применение гипохлоритов и хлоратов.

Галогены. Элементы фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I и астат At составляют VIIA-группу Периодической системы. Групповое название этих элементов – *галогены*. Электронная конфигурация валентного уровня атомов галогенов одинакова: ns^2np^5. Электроотрицательность элементов уменьшается от фтора к астату. Фтор – самый электроотрицательный элемент ($\chi = 4{,}10$), он не имеет положительных степеней окисления и встречается в соединениях только в состоянии F^{-I}. Остальные галогены – хлор и его более тяжелые аналоги проявляют в соединениях степени окисления от (−I) до (+VII).

Все галогены в свободном виде построены из двухатомных молекул (F_2, Cl_2, Br_2, I_2) и являются типичными неметаллическими простыми веществами. Из них F_2 и Cl_2 – газы, Br_2 – жидкость, I_2 (и At_2) – твердые вещества. Окислительная способность простых веществ уменьшается от фтора к иоду; F_2 – один из самых сильных окислителей, например, он окисляет даже O^{-II}:

$$2F_2 + 2KOH\,(\text{разб.}) = OF_2 + 2KF + H_2O.$$

Соединение OF_2 – это не оксид, а фторид: $O^{+II}F_2^{-I}$ – дифторид кислорода.

По той же причине получение F_2 из фторидов (т.е.

окисление $2F^{-I} - 2e^- = F_2^0$) можно провести лишь электрохимическим путем (электролизом расплава NaF).

Изменение окислительных свойств галогенов проявляется в реакциях

$F_2 + 2KBr = Br_2 + 2KF$,

$I_2 + 2KBrO_3 = Br_2 + 2KIO_3$,

где галоген с меньшим порядковым номером всегда вытесняет галоген с бо́льшим порядковым номером из бескислородных солей последнего; для кислородсодержащих солей наблюдается обратное.

Галогены вступают в реакцию почти со всеми элементами: с типичными металлами они образуют ионные галогениды – соли, например CaF_2, NaCl, $BaBr_2$ и LiI, а с типичными неметаллами – ковалентные галогениды, например SF_6, PCl_5, CBr_4 и BI_3. Многие ковалентные галогениды полностью гидролизуются:

$PBr_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HBr$.

Водородные соединения галогенов – *галогеноводороды* HF, HCl, HBr и HI представляют собой бесцветные газы, хорошо растворяющиеся в воде. Из них HF – слабая кислота, а остальные галогеноводороды – сильные кислоты в водном растворе. HBr и HI – типичные восстановители, поэтому их нельзя получить по обменной реакции с кислотами-окислителями, в отличие от HF и HCl. Например, сравните:

$CaF_2 + H_2SO_4$ (конц.) $= CaSO_4\downarrow + 2HF\uparrow$,

$2KBr + 2H_2SO_4$ (конц.) $= Br_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O + K_2SO_4$.

Галогениды некоторых металлов малорастворимы в воде (CaF_2, $PbCl_2$, AgBr, BiI_3 и др.).

Непосредственно с кислородом галогены Cl_2, Br_2 и I_2 не реагируют, их *кислородные соединения* – оксиды, кислоты и соли получают дисмутацией галогенов в щелочной среде, например:

$Br_2 + 2NaOH$ (конц.) $\xrightarrow{20^\circ C} NaBrO + NaBr + H_2O$,

$3NaBrO_{(p)} \xrightarrow{100^\circ C} NaBrO_3 + 2NaBr$

(подробнее см. ниже, в химии хлора). Для кислородных соединений галогенов характерны окислительные свойства, например в реакциях конмутации:

$NaBrO_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 5NaBr = Br_2 + 3H_2O + 3Na_2SO_4$.

Астат – радиоактивный галоген; наиболее долгоживущий изотоп ^{210}At имеет период полураспада 8,1 ч; химические свойства астата подобны свойствам иода. Остальные галогены находятся в природе в восстановленном состоянии – в виде галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Фтор и бром используют в основном для получения фторидов и бромидов, фтор- и броморганических продуктов, а иод – в производстве лекарств и химическом анализе.

Хлор. В соединениях хлор проявляет степени окисления от (–I) до (+VII) (рис. 13). Рассмотрим важнейшие соединения хлора.

Простое вещество *хлор* Cl_2 – желто-зеленый газ, негорючий, с удушающим запахом, в 2,5 раза тяжелее воздуха. Умеренно растворяется в воде, наполовину диспропорционируя в ней:

$$Cl_2^0 + H_2O \rightleftarrows HCl^{+I}O + HCl^{-I}.$$

Этот раствор в лаборатории называют «хлорной водой» (аналогичный раствор брома в воде, содержащий некоторое количество HBrO и HBr,– «бромной водой»; бром реагирует с водой хуже, чем хлор, а иод совсем не реагирует). На свету хлорноватистая кислота разлагается ($HClO = HCl + O^0$), поэтому «хлорную воду» надо хранить в темной склянке. Наличием в «хлорной воде» кислоты HClO и образованием атомарного кислорода объясняются ее сильные окислительные свойства; например, во влажном хлоре обесцвечиваются многие красители.

Хлор Cl_2 – очень активный окислитель ($E_{св} = 243$ кДж/моль, $l_{св} = 199$ пм), при нагревании он реагирует с водородом,

+VII	Cl_2O_7, $HClO_4$, ClO_4^-, $KClO_4$, $Mg(ClO_4)_2$
+VI	ClO_3
+V	$HClO_3$, ClO_3^-, $KClO_3$, $Ca(ClO_3)_2$
+IV	ClO_2
+III	$HClO_2$, ClO_2^-, $NaClO_2$, $Ca(ClO_2)_2$
+I	Cl_2O, $HClO$, ClO^-, $NaClO$, $Ca(ClO)_2$
0	Cl_2, Cl^0
–I	HCl, Cl^-, $NaCl$, $CaCl_2$, $FeCl_3$, $AgCl$, PCl_5, $Pb(Cl)F$, $MgCl(OH)$

Рис. 13. Шкала степеней окисления хлора

металлами и неметаллами. При насыщении хлором холодного раствора щелочи получаются хлориды и гипохлориты:

Cl_2 + 2NaOH (хол.) = NaCl + NaClO + H_2O.

В горячем растворе гипохлориты подвергаются дисмутации:

2NaClO (гор.) = NaCl + $NaClO_2$,

$3NaClO_2$ (гор.) = NaCl + $2NaClO_3$

и образуются хлориты и хлораты.

В промышленности хлор получают электролизом расплава или раствора хлоридов щелочных металлов:

$$2KCl\ (\text{расплав}) \xrightarrow{\text{электролиз}} 2K\ (\text{катод}) + Cl_2\uparrow\ (\text{анод}),$$

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow\ (\text{катод}) + Cl_2\uparrow\ (\text{анод}) + 2NaOH.$$

В лаборатории для получения хлора используют следующие реакции:

16HCl (конц.) + $2KMnO_4$ = $5Cl_2\uparrow$ + $2MnCl_2$ + $8H_2O$ + 2KCl,

4HCl (конц.) + $Ca(ClO)_2$ = $2Cl_2\uparrow$ + $2H_2O$ + $CaCl_2$,

6HCl (конц.) + $KClO_3$ = $3Cl_2\uparrow$ + $3H_2O$ + KCl.

В двух последних реакциях источником хлора являются и окислитель и восстановитель вследствие конмутации; например, для реакции с участием хлората $KClO_3$: $5Cl^{-I} + Cl^{+V} = 3Cl_2^0$.

Хлор – одиннадцатый по распространенности элемент на Земле, встречается только в связанном виде, входит в состав многих хлоридных минералов, содержится в морской воде (ионы Cl^-). Хлор относится к продуктам основного химического производства; используется для получения брома и иода, хлоридов и кислородсодержащих производных, для отбеливания бумаги, как дезинфицирующее средство для питьевой воды.

Хлороводород HCl – бесцветный газ с сильным запахом. Хорошо растворяется в воде, водные растворы называются *хлороводородной кислотой*, а дымящий концентрированный раствор (35–38% HCl) – *соляной кислотой* (название дано еще алхимиками). В разбавленном растворе хлороводород является окислителем за счет катиона водорода:

6HCl (разб.) + 2Al = $2AlCl_3$ + $3H_2\uparrow$,

$6H^+_{(р)}$ + 2Al = $2Al^{3+}$ + $3H_2\uparrow$,

а в концентрированном растворе – восстановителем за счет Cl^{-I} (см. приведенные выше реакции получения Cl_2 в лаборатории).

При контакте хлороводорода с аммиаком образуется белый дым – твердые частицы хлорида аммония ($NH_3 + HCl = NH_4Cl$). В водном растворе хлорид-ион определяют осаждением белого хлорида серебра(I): $Cl^- + Ag^+ = AgCl\downarrow$.

В промышленности HCl получают путем сжигания водорода в хлоре: $H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl$.

В лаборатории используют взаимодействие твердых хлоридов металлов с концентрированной серной кислотой при нагревании:

$$NaCl_{(т)} + H_2SO_4\,(конц.) \xrightarrow{40-50°C} NaHSO_4 + HCl\uparrow,$$

$$2NaCl_{(т)} + H_2SO_4\,(конц.) \xrightarrow{100-120°C} Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow.$$

Хлороводород служит сырьем в производстве хлоридов, хлорорганических продуктов, используется (в виде раствора) при травлении металлов, разложении минералов и руд.

Кислородные соединения хлора разнообразны: оксиды Cl_2O, ClO_2, ClO_3 и Cl_2O_7, кислоты $HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$ и $HClO_4$ и их соли.

Наибольшее практическое значение имеет *хлорат калия* (*бертоллетова соль*) $KClO_3$. Эта соль, как и другие хлораты, является сильным окислителем при высокой температуре:

$$4KClO_3 + 3K_2S = 4KCl + 3K_2SO_4,$$

$$KClO_3 + 6KOH + 3MnO_2 = KCl + 3K_2MnO_4 + 3H_2O.$$

Во второй реакции оксид марганца(IV) катализирует распад хлората калия по схеме $KClO_3 \rightarrow KCl + 3O^0$, а затем окисляется атомарным кислородом до манганата калия K_2MnO_4.

В отсутствие катализатора хлорат калия разлагается иначе:

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl.$$

В результате дисмутации $4Cl^{+V} = 3Cl^{+VII} + Cl^{-I}$ образуются перхлорат и хлорид калия.

Хлорат калия используют в производстве спичек, взрывчатых веществ и пиротехнических средств.

Гипохлорит кальция $Ca(ClO)_2$ является активной (окис-

ляющей) составной частью так называемой *хлорной* (*белильной*) *извести* – смеси $Ca(ClO)_2$, $CaCl_2$ и $Ca(OH)_2$ неопределенного состава. Получают хлорную известь насыщением хлором суспензии гашеной извести $Ca(OH)_2$ в воде:

$$Ca(OH)_{2\,(т)} + H_2O + Cl_2 \longrightarrow xCa(ClO)_2 \cdot yCaCl_2 \cdot zCa(OH)_2 \cdot nH_2O.$$

Сильные окислительные свойства $Ca(ClO)_2$ обусловливают использование хлорной извести как отбеливающего и дезинфицирующего средства.

Упражнения

12.1. Одинаковыми или разными будут химические свойства и реакционная способность газообразного, жидкого и твердого хлора?

12.2. Какова валентность фтора в соединениях? Почему не получены ионы F^{2+}, F^{3-} и FO_3^-?

12.3. Сравните реакции:

$$F_2 + H_2O \rightleftarrows 2HF + O^0,$$

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + HCl.$$

Почему образуются разные продукты? Дайте мотивированный ответ.

12.4. Почему взаимодействие H_2 и Cl_2 протекает только при поджигании? Какой химический смысл слова «сгорает» в фразе «водород сгорает в хлоре»?

12.5. Составьте уравнения обменных реакций:

$NaCl + H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 = CrCl_2O_2 + \ldots$	$IF_5 + H_2O =$
$NaClO + H_2O + CO_2 = Cl_2O + \ldots$	$SF_4 + H_2O =$
$HClO_4 + P_2O_5 = Cl_2O_7 + HPO_3$	$Cl_2O_7 + H_2O =$
$HF + SiO_2 = SiF_4 + \ldots$	$Cl_2O + H_2O =$

12.6. Определите (устно) pH в 0,1М растворе иодоводорода. Ответ: 1.

12.7. Как Вы думаете, необходимо ли наличие катализатора в реакции

$$4HCl + O_2 \rightleftarrows 2H_2O + 2Cl_2$$

(это – один из старых методов получения хлора)? Дайте мотивированное объяснение.

12.8. Закончите уравнения реакций и подберите коэффициенты методом электронно-ионного баланса:

$BrO_3^- + H^+ + Zn =$	$KBr + H_2SO_4 + MnO_2 = MnSO_4 + \ldots$
HI (конц.) $+ KMnO_4 =$	$Br_2 + H_2O + SO_2 = H_2SO_4 + \ldots$
$KI + H_2SO_4$ (конц.) $=$	$I^- + H^+ + NO_2^- = NO\uparrow + \ldots$
$I^- + H^+ + Cr_2O_7^{2-} =$	$KCl + HNO_3 + PbO_2 = Pb(NO_3)_2 + \ldots$

Какие свойства проявляют здесь соединения галогенов?

12.9. Хлороводород, полученный из 58,5 г хлорида натрия, растворили в 63,5 г воды. Определите (устно) массовую долю растворенного вещества. Ответ: 36,5%.

12.10. Закончите уравнения реакций и подберите коэффициенты:

$Ca(ClO)_2 = Ca(ClO_3)_2 + \ldots$

HCl (конц.) $+ K_2Cr_2O_7 = Cr_2(SO_4)_3 + \ldots$

$KClO_3 + H_2SO_4$ (конц.) $= HClO_4 + ClO_2\uparrow + H_2O + KHSO_4$

$Cl_2 + KOH + K_3[Cr(OH)_6] = K_2CrO_4 + \ldots$

$NaClO_4 = NaCl + O_2$

$KClO_3 + P = P_2O_5 + \ldots$

$KClO_3 + S = SO_2 + \ldots$

12.11. Составьте уравнения реакций в цепи превращений:

а) $HCl \longrightarrow Cl_2 \longrightarrow KClO_3 \longrightarrow Cl_2 \longrightarrow HCl \longrightarrow AgCl$,

б) $Cl_2 \longrightarrow NaCl \longrightarrow HCl \longrightarrow AlCl_3 \longrightarrow Cl_2$,

в) $KCl \longrightarrow Cl_2 \longrightarrow NaClO \longrightarrow NaClO_2 \longrightarrow NaClO_3 \longrightarrow$ $\longrightarrow NaClO_4 \longrightarrow CsClO_4\downarrow$.

12.12. Составьте уравнения реакций:

$Cl_2 + Ba(OH)_2 =$	$Cl_2 + H_2O + I_2 = HIO_3 + \ldots$
$I_2 + ClO_3^- =$	$HI + FeCl_3 = I_2 + FeCl_2 + \ldots$
$Br_2 + H_2S = S\downarrow + \ldots$	$KClO_3 + H_2SO_4 + KI =$
HI (разб.) $+ Zn =$	$ICl + H_2O = HIO_3 + I_2 + \ldots$

12.13. Хлорная вода имеет запах хлора. При подщелачивании запах исчезает, а при последующем подкислении появляется вновь. Объясните результаты опыта.

12.14. В лаборатории имеются банки без этикеток, содержащие фторид, хлорид, бромид и иодид натрия. Предложите способ определения каждого реактива.

12.15. Составьте уравнения электролиза расплавов и водных растворов NaF, $NaOH$ и KCl.

13. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХАЛЬКОГЕНОВ. КИСЛОРОД. СЕРА

Халькогены – элементы VIA-группы Периодической системы. Общая электронная формула. Степени окисления и электроотрицательность элементов. Простые вещества, их окислительная способность.

Водородные соединения халькогенов. Строение молекул, устойчивость. Восстановительные и кислотные свойства халькогеноводородов.

Кислородные соединения серы, селена и теллура. Кислотные и окислительно-восстановительные свойства.

Кислород. Нахождение и роль кислорода в природе. Аллотро-

пия кислорода, атомарный кислород, озон. Получение кислорода и озона. Кислород как окислитель.

Пероксид водорода. Строение молекулы. Пероксиды металлов. Окислительно-восстановительные свойства. Применение пероксидов.

Сера. Простое вещество. Твердая, жидкая и газообразная сера. Химические свойства. Взаимодействие с металлами, неметаллами, кислотами и щелочами. Применение и распространение в природе.

Сероводород. Растворение в воде. Сероводородная вода. Сульфиды, их окраска, растворимость и гидролиз. Качественная реакция на сероводород и растворимые сульфиды. Восстановительные свойства сероводорода и сульфидов металлов. Получение и применение сероводорода и сульфидов.

Кислородные соединения серы. Диоксид серы. Растворение в воде. Сульфиты, гидросульфиты. Окислительно-восстановительные свойства диоксида серы и сульфитов. Получение диоксида серы в промышленности и в лаборатории.

Триоксид серы и его свойства. Серная кислота. Растворение в воде. Окислительное действие разбавленной и концентрированной серной кислоты. Сульфаты и гидросульфаты. Качественная реакция на сульфат-ион. Олеум, дисерная кислота. Получение в промышленности и применение серной кислоты.

Халькогены. Элементы кислород O, сера S, селен Se, теллур Te и полоний Po составляют VIA-группу Периодической системы. Групповое название этих элементов – *халькогены*, хотя кислород часто рассматривают отдельно.

Электронная конфигурация валентного электронного уровня атомов этих элементов ns^2np^4. Кислород – второй по электроотрицательности элемент (после фтора), $\chi = 3{,}50$. Он проявляет в соединениях отрицательные степени окисления – чаще (– II), реже (– I); лишь в соединении с фтором – дифториде кислорода OF_2 его степень окисления равна (+ II).

Для остальных халькогенов в соединениях характерны степени окисления (+ IV) и (+ VI), а также (– II). По электроотрицательности O и S – неметаллы, а Se, Te и Po – амфотерные элементы с преобладанием неметаллических (Se и Te) или металлических свойств (Po).

В свободном состоянии кислород O_2 – газ, а сера и ее аналоги – твердые вещества. Окислительная способность простых веществ от кислорода к полонию уменьшается.

Устойчивость *водородных соединений* элементов VIA-группы – *халькогеноводородов* падает в ряду $H_2O > H_2S > H_2Se > H_2Te > H_2Po$. Восстановительные свойства сероводорода и его аналогов возрастают от H_2S к H_2Po (H_2Te считается очень сильным восстановителем).

Водородные соединения серы и ее аналогов при комнатной температуре – газы (в отличие от воды); растворимость их в воде невелика, например сероводород в воде образует насыщенный 0,1М раствор. В водном растворе H_2S,

H_2Se и H_2Te – слабые кислоты, кислотность этих соединений возрастает от серы к теллуру.

Кислородные соединения серы, селена и теллура в степени окисления (+IV) проявляют в основном восстановительные свойства; они понижаются с ростом порядкового номера. Так, из двух оксидов – SO_2 и SeO_2 – первый более сильный восстановитель, чем второй:

$$2SO_2 + SeO_2 = Se + 2SO_3.$$

Диоксиды серы, селена и теллура – кислотные оксиды, в качестве гидроксидов им отвечают $SO_2 \cdot nH_2O$, H_2SeO_3 и H_2TeO_3; в целом это – слабые кислоты в водном растворе.

Кислородные соединения серы, селена и теллура в степени окисления (+VI) – оксиды SO_3, SeO_3, TeO_3 и отвечающие им сильные кислоты H_2SO_4, H_2SeO_4 и слабая кислота H_6TeO_6. Они проявляют окислительные свойства, причем самые сильные окислители – соединения селена. Так, концентрированная селеновая кислота (в отличие от серной кислоты) окисляет хлорид-ион и золото:

$$H_2SeO_4\,(\text{конц.}) + 2HCl = H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O,$$

$$6H_2SeO_4\,(\text{конц.}) + 2Au = Au_2(SeO_4)_3 + SeO_2 + 6H_2O.$$

Сера, селен и теллур не реагируют с водой и кислотами-неокислителями при обычных условиях (о взаимодействии со щелочами в водном растворе см. ниже, в химии серы).

Селен и теллур – редкие элементы, собственных минералов не образуют и содержатся в самородной сере и сульфидных рудах. Полоний – радиоактивный элемент, наиболее долгоживущий изотоп – ^{209}Po (период полураспада 102 года).

Кислород. Элемент *кислород* O – самый распространенный на Земле. Содержание его в земной коре составляет 55%. Свободный кислород O_2 находится в воздухе (общая масса $\approx 1 \cdot 10^{15}$ т) и в природных водах (растворимость при 20°C равна 31 мл/1 л H_2O). Вследствие этого, а также способности соединяться с большинством химических элементов кислород определяет формы существования элементов в земной коре (минералы) и гидросфере (вода), в организмах растений и животных. Содержание кислорода в воздухе: 20,95% (по объему) или 23,15% (по массе).

Кислород проявляет степени окисления от (–II) до (+II) (рис. 14). Рассмотрим важнейшие соединения кислорода.

В свободном виде кислород известен в трех аллотропных формах – *атомарный кислород* O^0, *молекулярный* (обычный) *кислород* O_2 и *озон* O_3. Атомарный кислород образуется

+II — OF_2

0 — O_2, O_3, O^0

−I — H_2O_2, Na_2O_2, BaO_2

−II — H_2O, OH^-, Na_2O, SO_3, Al_2O_3, NO, $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$, $NaOH$, H_2SO_4, $Al(OH)_3$, Na_3PO_4, $NaHCO_3$, $AlSO_4(OH)$, $KAl(SO_4)_2$, $MgCl(OH)$

Рис. 14. Шкала степеней окисления кислорода

в момент выделения кислорода при термическом разложении хлората и нитрата калия по схемам $KClO_3 \rightarrow KCl + 3O^0$ и $KNO_3 \rightarrow KNO_2 + O^0$. В отсутствие восстановителя атомарный кислород тут же переходит в молекулярный: $2O^0 = O_2$. Озон получают под действием электрического разряда: $3O_2 \rightleftarrows 2O_3$. В отличие от бесцветного O_2 озон – светло-синий газ. Атомарный кислород и озон – чрезвычайно сильные окислители, например озон окисляет иодид-ион:

$$O_3 + H_2O + 2KI = O_2\uparrow + I_2\downarrow + 2KOH$$

(O_2 в реакцию не вступает). Озон используют для обеззараживания питьевой воды.

Кислород при комнатной температуре малореакционноспособный газ из-за прочной связи в молекуле O_2 ($E_{св} = 498$ кДж/моль, $l_{св} = 121$ пм). При высоких температурах вследствие ослабления (разрыхления) связи активность кислорода возрастает; при сгорании простых веществ в кислороде образуются оксиды.

В промышленности кислород получают с помощью фракционной дистилляции жидкого воздуха, при этом жидкий азот, имеющий более низкую температуру кипения, испаряется, жидкий кислород остается. Кроме того, кислород образуется на аноде при электролизе воды.

В лаборатории кислород получают нагреванием некоторых веществ, разлагающихся при умеренных температурах, например:

$$2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} 2KCl + O_2,$$

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2,$$

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2.$$

Помимо воды, кислород с водородом образует еще одно соединение – *пероксид водорода* H_2O_2. Молекула этого вещества содержит пероксогруппу —O—O—, степени окисле-

ния элементов: $H_2^{+1}O_2^{-1}$, валентность кислорода равна 2.

При комнатной температуре H_2O_2 – светло-голубая жидкость, водный раствор бесцветен. На свету и под действием катализаторов H_2O_2 легко разлагается: $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$. Эта реакция – еще один способ получения кислорода; в качестве катализатора используют природный оксид марганца(IV) – минерал пиролюзит MnO_2.

Известны металлические производные пероксида водорода, например Na_2O_2 – пероксид натрия, BaO_2 – пероксид бария. Пероксиды при комнатной температуре реагируют с диоксидом углерода:

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2$$

(эта реакция используется для регенерации воздуха в кислородных изолирующих приборах).

Пероксид водорода в кислотной среде и пероксиды металлов в щелочной среде проявляют сильные окислительные свойства:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O,$$

$$Na_2O_2 + 2H_2O + 2e^- = 4OH^- + 2Na^+$$

и умеренные восстановительные свойства:

$$H_2O_2 - 2e^- = O_2\uparrow + 2H^+,$$

$$Na_2O_2 - 2e^- = O_2\uparrow + 2Na^+.$$

Пероксид водорода применяют как эффективное отбеливающее (волосы, хлопок, бумагу) и дезинфицирующее средство, окислитель в ракетных топливах.

Сера. В соединениях сера проявляет степени окисления от

+VI — SO_3, H_2SO_4, SO_4^{2-}, HSO_4^-, $H_2S_2O_7$, Na_2SO_4, $NaHSO_4$, $AlSO_4(OH)$, $KAl(SO_4)_2$, SF_6, SCl_2O_2

+IV — SO_2, $SO_2 \cdot nH_2O$, SO_3^{2-}, HSO_3^-, Na_2SO_3, $BaSO_3$, $NaHSO_3$, SF_4, SCl_4, SCl_2O

+II — SCl_2

+I — S_2Cl_2, S_2O

0 — S (S_8, S_6, S_4, S_2, S^0)

−I — $Fe(S_2)$

−II — H_2S, S^{2-}, HS^-, Na_2S, $NaHS$, PbS, FeS, CS_2

Рис. 15. Шкала степеней окисления серы

(– II) до (+VI) (рис. 15). Рассмотрим важнейшие соединения серы.

В обычных условиях *сера* S – желтые хрупкие кристаллы без вкуса и запаха, легко растворимые в сероуглероде CS_2. Кристаллическая решетка серы – молекулярная, в узлах решетки находятся циклические молекулы S_8. При 119°C сера плавится, жидкая сера состоит из молекул S_8 и цепей разной длины. Температура кипения серы 445°C, в паре содержатся молекулы S_8, S_6, S_4 и S_2, при 1500°C появляется одноатомная сера (в химических уравнениях для простоты любая сера изображается как S).

Сера, особенно порошкообразная, обладает высокой активностью при повышенной температуре. Реагирует она как окислитель, например с углеродом (продукт – CS_2) и цинком (ZnS), или как восстановитель с фтором (SF_4, SF_6), хлором (S_2Cl_2, SCl_2 и SCl_4) и кислородом (SO_2).

Сера не реагирует с водой, но при нагревании подвергается дисмутации в атмосфере водяного пара:

$$3S^0 + 2H_2O \rightleftarrows 2H_2S^{-II} + S^{+IV}O_2.$$

Концентрированная азотная кислота окисляет серу до серной кислоты.

$$S + 6HNO_3\,(\text{конц.}) = H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O.$$

В растворах щелочей дисмутация серы приводит к сульфиду и сульфиту:

$$3S^0 + 6KOH\,(\text{конц.}) = 2K_2S^{-II} + K_2S^{+IV}O_3 + 3H_2O,$$

но при избытке серы сульфит переходит в тиосульфат: $S + K_2SO_3 = K_3SO_3S$.

В природе сера – 14-й по распространенности элемент, встречается в самородном виде, входит в состав сульфидных и сульфатных минералов [пирит $Fe(S_2)$, халькопирит $(FeCu)S_2$, арсенопирит Fe(As)S, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и многие другие], природного угля и нефти, содержится во всех высших организмах (в белках).

В промышленности серу либо выплавляют из самородных залежей, либо получают попутно (в виде SO_2) при переработке сульфидов металлов.

Используется сера для получения сероуглерода, серной кислоты, тиосульфата натрия, сернистых красителей, при вулканизации каучука, как средство для лечения кожных заболеваний и удобрение (в виде сульфата аммония и простого суперфосфата).

Сероводород H_2S – бесцветный газ с неприятным запахом, тяжелее воздуха ($\rho = 1{,}54$ г/л при н. у.), очень ядовит. Сероводород мало растворяется в воде (2,6 л/1 л H_2O при 20°C), водный раствор в лаборатории называют *сероводородной водой*. Очень мало диссоциирует в растворе (слабая кислота).

Соли сероводорода – *сульфиды* малорастворимы в воде для большинства металлов, кроме щелочных и щелочноземельных (последние сильно гидролизуются). Сульфиды металлов и неметаллов обладают характерной окраской:

черные HgS, Ag_2S, PbS, CuS, FeS, NiS, CoS, Au_2S, Cr_2S_3

коричневые SnS, Bi_2S_3, Au_2S_3, PtS_2

оранжевые Sb_2S_3, Sb_2S_5

желтые As_2S_3, As_2S_5, SnS_2, CdS, P_2S_3, P_2S_5, TiS_2

розовый (телесный) MnS

белые ZnS, Al_2S_3, BaS, CaS, GeS_2, K_2S, Na_2S, SiS_2

Для качественного обнаружения сероводорода обычно используется «свинцовая бумага» – пропитанная раствором нитрата свинца(II) и высушенная фильтровальная бумага; в присутствии сероводорода или сульфидов в растворе бумага чернеет из-за образования PbS:

а) $Pb^{2+} + H_2S = PbS\downarrow + 2H^+$,

б) $Pb^{2+} + S^{2-} = PbS\downarrow$.

Сероводород горит на воздухе голубым пламенем и при полном сгорании образует диоксид серы:

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2.$$

Холодные предметы (фарфоровый шпатель и др.), внесенные в пламя, покрываются желтым налетом серы из-за неполного сгорания сероводорода:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + S$$

(еще один способ получения серы из продуктов газификации угля при недостатке воздуха).

Сероводород и сульфиды – типичные восстановители за счет S^{-II}; сероводород и растворимые сульфиды окисляются обычно до серы:

$$3H_2S + 2KMnO_4 = 3S\downarrow + 2MnO_2\downarrow + 2KOH + 2H_2O,$$

$$H_2S + 2HNO_3\,(\text{конц.}) = S\downarrow + 2NO_2 + 2H_2O.$$

$H_2S + I_2 = S\downarrow + 2HI,$

$3H_2S + 2FeCl_3 = S\downarrow + 2FeS\downarrow + 6HCl$

или, при действии самых сильных окислителей,– до сульфат-иона, как и нерастворимые сульфиды:

$H_2S + 4H_2O + 4Cl_2 = H_2SO_4 + 8HCl,$

$MnS + 8HNO_3\text{ (конц.)} \xrightarrow{\text{кипячение}} MnSO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O,$

$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4\downarrow + 4H_2O.$

В промышленности сероводород получают прямым синтезом ($H_2 + S \rightleftarrows H_2S$), а в лаборатории – по реакциям:

$FeS + 2HCl\text{ (конц.)} = FeCl_2 + H_2S\uparrow,$

$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow.$

Сероводород используют для получения серы и как реактив-осадитель тяжелых металлов в химическом анализе.

Диоксид серы SO_2 – бесцветный газ с резким запахом, тяжелее воздуха ($\rho = 2{,}93$ г/л при н. у.), негорючий. Хорошо растворяется в воде (≈ 40 л/1 л H_2O), водный раствор – кислый:

$SO_{2\,(г)} + nH_2O = SO_2 \cdot nH_2O,$

$SO_2 \cdot nH_2O = HSO_3^- + H^+ + (n-1)H_2O, \qquad pH < 7$

(моногидрат $SO_2 \cdot H_2O$, или сернистая кислота H_2SO_3, не существует).

Диоксид серы – кислотный оксид, при взаимодействии со щелочами образуются *сульфиты* (Na_2SO_3) и *гидросульфиты* ($NaHSO_3$). Растворы средних сульфитов – щелочные вследствие гидролиза по аниону:

$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSO_3^- + OH^-, \qquad pH > 7,$

а растворы кислых сульфитов – кислые в результате диссоциации гидросульфит-иона:

$HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-}, \qquad pH < 7.$

Сульфиты металлов (кроме щелочных) малорастворимы в воде.

Диоксид серы и сульфит-ион обладают ярко выраженными восстановительными свойствами:

$2SO_2 + 2H_2O + O_2 \xrightarrow{\text{медленно}} 2H_2SO_4,$

$$2Na_2SO_3 + O_2 \xrightarrow{\text{медленно}} 2Na_2SO_4,$$

$$3SO_2 + 2H_2O + 2KMnO_4 = 2H_2SO_4 + K_2SO_4 + 2MnO_2\downarrow,$$
$$Na_2SO_3 + 2KOH\ (\text{конц.}) + 2KMnO_4 = Na_2SO_4 + 2K_2MnO_4 + H_2O.$$

Окисление сухого диоксида серы кислородом протекает лишь с участием катализатора V_2O_5: $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$ (триоксид серы используют для получения серной кислоты).

Окислительные свойства диоксида серы проявляются в реакции конмутации с сероводородом:

$$S^{+IV}O_2 + 2H_2S^{-II} = 3S^0 + 2H_2O.$$

В промышленности для получения диоксида серы используют, помимо сжигания серы или сероводорода в воздухе, обжиг сульфидных руд (перед получением металлов восстановлением из оксидов вначале сульфид превращают в оксид и тем самым отделяют металл от серы), например:

$$4Fe(S_2) + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2,$$
$$Cu_2S + 2O_2 = 2CuO + SO_2.$$

В лаборатории диоксид серы получают разложением сульфитов сильными кислотами:

$$BaSO_3 + H_2SO_4\ (\text{конц.}) = BaSO_4\downarrow + SO_2\uparrow + H_2O.$$

Диоксид серы – промежуточный продукт в производстве серной кислоты, он используется также для отбеливания бумаги и шерсти.

Серная кислота H_2SO_4 – бесцветная маслообразная жидкость ($\rho = 1,84$ г/мл при 20°C), закипает при 338°C и разлагается, образуя туман SO_3. При разбавлении водой (вливать надо кислоту в воду, а не наоборот во избежание разбрызгивания) происходит сильное разогревание. В разбавленном растворе серная кислота диссоциирует нацело.

Разбавленная серная кислота проявляет окислительные свойства за счет катионов H^+:

$$3H_2SO_4\ (\text{разб.}) + 2Al = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow;$$

с благородными металлами она не реагирует.

Концентрированная серная кислота является сильным окислителем за счет S^{+VI}, при этом в зависимости от силы восстановителя могут образоваться SO_2, S и H_2S (из металлов не реагируют Pt и Au, а Be, Bi, Co, Fe и Mg

пассивируются):

а) $2H_2SO_4$ (конц.) $+ 2Ag = SO_2\uparrow + Ag_2SO_4\downarrow + 2H_2O$,

$2H_2SO_4$ (конц.) $+$ C (графит) $= 2SO_2\uparrow + CO_2\uparrow + 2H_2O$,

$3H_2SO_4$ (конц.) $+ 2KBr_{(т)} = SO_2\uparrow + Br_2 + 2H_2O + 2KHSO_4$;

б) H_2SO_4 (конц.) $+ H_2S \xrightarrow{20^\circ C} SO_2\uparrow + S\downarrow + 2H_2O$,

$2H_2SO_4$ (конц.) $+ S \xrightarrow{100^\circ C} 3SO_2 + 2H_2O$,

в) $5H_2SO_4$ (конц.) $+ 4Zn = H_2S\uparrow + 4ZnSO_4 + 4H_2O$,

$9H_2SO_4$ (конц.) $+ 8KI_{(т)} = H_2S\uparrow + 4I_2\downarrow + 4H_2O + 8KHSO_4$.

Серная кислота образует соли – *сульфаты* (Na_2SO_4) и *гидросульфаты* ($NaHSO_4$). Большинство средних и все кислые соли серной кислоты хорошо растворимы в воде, кроме $PbSO_4$, $CaSO_4$ и $BaSO_4$. Особенно мало растворим в воде $BaSO_4$, поэтому катион Ba^{2+} используется для обнаружения сульфат-ионов; при добавлении раствора $BaCl_2$, к раствору H_2SO_4 или Na_2SO_4 выпадает белый мелкокристаллический осадок:

$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$,

$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$.

В промышленности серную кислоту получают в три этапа. Сначала синтезируют SO_2 либо обжигом сульфидных руд или сжиганием серы и сероводорода (см. выше), либо восстановлением природного сульфата кальция (минералы *гипс* $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, *бассанит* $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ и *ангидрит* $CaSO_4$):

$2CaSO_4$ + C (кокс) $\xrightarrow{1400^\circ C} 2CaO + 2SO_2 + CO_2$,

Затем SO_2 переводят в SO_3 (см. выше) и, наконец, осуществляют реакцию $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$. Чтобы уменьшить *экзо*-эффект этой реакции, газообразный SO_3 пропускают через разбавленную серную кислоту, которая становится концентрированной, а в случае пересыщения газом SO_3 – дымящей (так называемый *олеум*). В олеуме помимо H_2SO_4 и SO_3 содержится продукт их взаимодействия – дисерная кислота $H_2S_2O_7$:

$SO_3 + H_2SO_4$ (безводн.) $\rightleftarrows H_2S_2O_7$.

5 1945

Избыточный SO_3 гарантирует безводность олеума и позволяет перевозить олеум в металлических емкостях, поскольку безводная серная кислота пассивирует железо.

Серная кислота относится к продуктам основного химического производства. Ее используют в производстве удобрений, для предварительной обработки и переведения в раствор («вскрытия») минералов, при электролизе воды, как электролит свинцовых аккумуляторов и для многих других целей.

Упражнения

13.1. Напишите электронную конфигурацию атома селена. Укажите число валентных и неспаренных электронов.

13.2. Возможно ли с точки зрения строения атомов и молекул образование следующих ионов: Se^{2-}, O^{3-}, OS_2^{2-}, FO_3^-, SF_5^-, SF_7^-, SCl_3^+? Можно ли получить ионное содинение $(O_2^+)(O_2^-)$? Дайте мотивированные ответы.

13.3. Определите и сравните геометрические формы частиц: а) OF_2, H_2O и H_3O^+, б) SO_3^{2-} и SO_4^{2-}. Укажите направление полярности связей.

13.4. Почему взаимодействие H_2 и O_2 протекает только при поджигании смеси? Какой химический смысл слова «сгорает» во фразе: водород сгорает в кислороде? Какое вещество «сгорает» в реакции между сероводородом и диоксидом серы?

13.5. Составьте уравнения реакций с участием кислорода:

$O_2 + Al =$	$O_2 + C_2H_6 = CO_2 + \ldots$
$O_2 + P =$	$O_2 + C_2H_2 = C$ (сажа) $+ \ldots$
$O_2 + ZnS =$	$O_2 + (FeCu)S_2 = CuO + Fe_2O_3 + \ldots$

13.6. Реакция получения озона описывается уравнением

$$3O_2 \rightleftarrows 2O_3 - Q.$$

Укажите, каким образом (увеличением или уменьшением температуры и давления) можно повысить выход озона.

13.7. Составьте уравнения термических реакций:

$Ba(HS)_2$ (конц.) $=$	$KMnO_4 = K_2O + MnO_2 + \ldots$
$K_2S + KClO_3 =$	$KHSO_3 = K_2S_2O_5 + \ldots$
$BaO_2 = BaO + \ldots$	$NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + \ldots$
$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + \ldots$	$Na_2SO_3 = Na_2SO_4 + Na_2S$

13.8. В лаборатории кислород можно получить нагреванием: а) HgO; б) $NaClO_3$. Составьте уравнения реакций и определите (устно) количество и объем (при н. у.) кислорода, полученного из 2 моль каждого реагента. Ответ: 1 моль, 22,4 л; б) 3 моль, 67,2 л.

13.9. Составьте уравнения реакций с участием пероксида водорода:

$H_2O_2 + KI =$	$H_2O_2 + HNO_3 + PbO_2 = \ = Pb(NO_3)_2 + \ldots$
$H_2O_2 + H^+ + I^- =$	$H_2O_2 + Na_3[Cr(OH)_6] = Na_2CrO_4 + \ldots$
$H_2O_2 + H^+ + \ + MnO_4^- =$	$H_2O_2 + H_2SO_4 + MnO_2 = MnSO_4 + \ldots$
$H_2O_2 + H_2SO_4 + \ + K_2S =$	$H_2O_2 + H^+ + NiO(OH) = Ni^{2+} + \ldots$

Какие функции выполняет H_2O_2 в этих реакциях?

13.10. Через водный раствор пероксида водорода пропускают хлор. Составьте уравнение реакции и укажите, какая среда будет в растворе после окончания реакции.

13.11. Известен эффективный заряд ($\delta-$) на атоме кислорода в оксидах:

Оксид	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
$\delta-$	0,81	0,42	0,31	0,23	0,13	0,06	0,01

Сделайте вывод о кислотно-оснóвных свойствах оксидов и приведите уравнения характерных реакций.

13.12. Молекула S_2 является электронным аналогом O_2. Выведите электронные формулы O_2 и S_2, укажите валентность атомов O и S.

13.13. Объясните, почему при длительном хранении сероводородная вода мутнеет.

13.14. В лаборатории сероводород получают взаимодействием FeS с HCl (конц.). Можно ли заменить HCl на H_2SO_4 (конц.), HNO_3 (конц.) или HNO_3 (разб.)? Ответ поясните.

13.15. Имеются Fe, S и H_2SO_4 (разб.). Приведите два способа получения сероводорода, используя только данные вещества.

13.16. Составьте уравнения реакций:

$Na_2S + H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 =$	$H_2S + HNO_3$ (разб.) $= \ = NO\uparrow + \ldots$
$Na_2S + H_2O + KMnO_4 =$	$H_2S + Br_2 =$

Какие свойства проявляют соединения серы($-$II)?

13.17. В раствор сульфита натрия, долго хранившийся в лаборатории, вносят хлорид бария, а затем через суспензию выпавшего осадка пропускают диоксид серы. Осадок переходит в раствор лишь частично. Тот же опыт со свежеприготовленным раствором сульфита натрия дает прозрачный раствор. Объясните результаты опытов и составьте уравнения реакций.

13.18. Постройте электронные формулы молекул H_2S, SO_2, SO_3 и укажите валентность атома серы в них.

13.19. Составьте уравнения реакций:

$Na_2SO_3 + H_2O + Br_2 =$	$Na_2SO_3 + H_2SO_4 + Zn =$
$SO_2 + H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 =$	$SO_2 + H_2S =$
$SO_2 + H_2SO_4 + Al =$	$SO_2 + H_2O + I_2 = HI + \ldots$
$SO_2 + OH^- + SeO_3^{2-} = Se\downarrow + \ldots$	$SO_2 + NO_2 = NO + \ldots$

Какие свойства проявляют соединения серы(IV)?

13.20. Составьте уравнения гидролиза BaS, $Ba(HS)_2$, Na_2SO_3, $NaHSO_3$.

13.21. Зачем при получении в лаборатории SO_2 из сульфитов используют концентрированную (а не разбавленную) серную кислоту? Является ли эта реакция окислительно-восстановительной?

13.22. Составьте уравнения обменных реакций:

$Cd(NO_3)_2 + H_2S =$	$H_2S + NaOH =$ (2 реакции)
$CuSO_4 + Na_2S =$	$SO_2 \cdot nH_2O + KOH =$ (2 реакции)
$Hg(NO_3)_2 + K_2S =$	H_2SO_4 (конц.) $+ NaF_{(т)} =$ (2 реакции)
$Ba(NO_3)_2 + MgSO_4 =$	$H_2S + NH_3 \cdot H_2O =$ (кислая соль)
$CaSO_3 + H_2SO_4 =$	$Ca(HSO_3)_{2\,(р)} =$ (кипячение)
$BiCl_3 + H_2S =$	$NaHSO_4 + Na_2CO_3 =$
$SCl_2O + H_2O =$	$H_2SO_4 + Na(CH_3COO) =$
$SCl_2O_2 + H_2O =$	$S^{2-} + H_2O + Al^{3+} =$

13.23. При взаимодействии безводной серной кислоты с оксидом фосфора(V) получаются дисерная и метафосфорная кислоты. Составьте уравнения реакции.

13.24. Составьте уравнения реакций:

$Cu + H_2SO_4$ (конц.) $=$	$SO_3S^{2-} + H^+ = SO_2\uparrow + S\downarrow + \ldots$
$S + H_2SO_4$ (конц.) $=$	$S_2Cl_2 + H_2O = SO_2\uparrow + S\downarrow + \ldots$
$SF_4 + H_2O =$	$S_2Cl_2 + OH^- = SO_3^{2-} + S^{2-} + \ldots$

13.25. Осуществите следующие превращения:

а) $FeS \longrightarrow H_2S \longrightarrow S \longrightarrow SO_2 \longrightarrow NaHSO_3 \longrightarrow BaSO_3 \longrightarrow BaSO_4$;

б) $H_2SO_4 \longrightarrow SO_2 \longrightarrow SO_3 \longrightarrow H_2SO_4 \longrightarrow MgSO_4 \longrightarrow BaSO_4$.

13.26. По какой причине очень сильно различаются температуры кипения воды и сероводорода, но близки между собой температуры кипения серо- и селеноводорода? Дайте мотивированный ответ.

13.27. Требуется осушить влажные газы: H_2S, CO_2, SO_2, H_2, N_2, NH_3 и HCl. Укажите, какие из них нельзя сушить пропусканием через склянку с H_2SO_4 (конц.). Ответ подтвердите уравнениями реакций.

14. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ VA-ГРУППЫ. АЗОТ. ФОСФОР

Элементы VA-группы. Общая электронная формула. Степени окисления. Простые вещества. Водородные соединения, их восстановительные свойства. Кислородные соединения, кислотно-основные свойства.

Азот. Нахождение в природе. Строение молекулы. Физико-химические свойства. Получение в промышленности.

Аммиак. Строение молекулы. Окислительно-восстановительные свойства. Растворение в воде, гидрат аммиака и его свойства. Соли аммония, их гидролиз и термическое разложение. Получение аммиака в лаборатории и в промышленности.

Кислородные соединения азота. Оксиды. Азотная кислота. Окислительные свойства азотной кислоты в зависимости от концентрации в растворе. Нитраты, их термическое разложение. Царская водка, ее окислительные свойства. Промышленный синтез азотной кислоты. Азотные удобрения.

Фосфор. Аллотропные формы – белый и красный фосфор, их химическая активность. Взаимодействие с кислородом, галогенами, серой, азотной кислотой, металлами. Фосфин и фосфиды металлов, их восстановительные свойства. Получение фосфора в промышленности. Нахождение в природе.

Кислородные соединения фосфора. Оксид и кислородсодержащие кислоты фосфора(V). Ортофосфорная кислота. Растворение в воде. Различные ортофосфаты, их отношение к воде. Фосфорные удобрения.

Элементы VA-группы. Эту группу составляют элементы азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb, висмут Bi. Электронная конфигурация валентного уровня атомов ns^2np^3. Элементы VA-группы образуют соединения в степенях окисления (+III) и (+V), некоторые элементы (N, P) имеют также другие степени окисления, в том числе и отрицательную (–III). Азот – третий по электроотрицательности неметалл (после фтора и кислорода), фосфор и мышьяк – неметаллы, сурьма – типичный амфотерный элемент, а у висмута преобладают металлические свойства.

Высшая степень окисления у висмута неустойчива и соединения висмута(V), например висмутат натрия, проявляют сильные окислительные свойства:

$$NaBiO_{3\,(т)} + 6H^+ + 2e^- = Bi^{3+} + Na^+ + 3H_2O.$$

В большинстве соединений элементов VA-группы связи ковалентные, даже в таких, как оксид-хлорид висмута Bi(Cl)O.

В свободном состоянии азот N_2 – газ, а простые вещества остальных элементов – твердые. При нагревании они доста-

точно активны (кроме N_2); реагируют с кислородом, галогенами и серой, а P и As также и с металлами, окисляются азотной кислотой (кроме N_2). В ряду напряжений металл висмут стоит после водорода и не реагирует с кислотами-неокислителями.

Водородные соединения элементов VA-группы – аммиак NH_3, фосфин PH_3, арсин AsH_3 и стибин SbH_3 газообразны при комнатной температуре, обладают невысокой устойчивостью и уже при небольшом нагревании разлагаются (кроме NH_3). По химическим свойствам они восстановители. Фосфин PH_3 и особенно аммиак NH_3 образуют сложные катионы – фосфоний PH_4^+ и аммоний NH_4^+.

Элементы VA-группы образуют два ряда кислородных соединений – оксиды $Э_2O_3$ и $Э_2O_5$. В качестве гидроксидов им соответствуют кислоты (для N, P и As), амфотерные гидратированные оксиды (Sb) или основания (для Bi^{III}, в *орто-* и *мета*-форме). Все кислоты за исключением HNO_3, слабые электролиты в водном растворе.

Азот. В соединениях азот проявляет все степени окисления от (–III) до (+V); рассмотрим наиболее подробно соединения N^{-III}, N^{+III} и N^{+V}; степени окисления (–II), (–I) и (+I) затрагивать не будем (рис. 16).

В свободном состоянии *азот* N_2 – бесцветный газ без вкуса и запаха, главная составная часть воздуха [содержание в воздухе: 78,09% (по объему) и 75,51% (по массе)]. В молекуле N_2 химическая связь – тройная ($N \equiv N$), очень устойчивая и короткая ($E_{св} = 945$ кДж/моль, $l_{св} = 110$ пм); этим объясняется химическая инертность азота при обычных условиях и в отсутствие катализаторов. В воде азот очень мало растворим (15,4 мл/1 л H_2O при 20 °C).

+V	N_2O_5, HNO_3, NO_3^-, $NaNO_3$, $AgNO_3$
+IV	NO_2
+III	N_2O_3, HNO_2, NO_2^-, $NaNO_2$, NF_3
+II	NO
+I	N_2O
0	N_2
–III	NH_3, $NH_3 \cdot H_2O$, NH_4^+, NH_4Cl, $NaNH_2$, Li_2NH, Li_3N

Рис. 16. Шкала степеней окисления азота

При комнатной температуре N_2 реагирует только с литием (во влажной атмосфере), образуя нитрид лития Li_3N; нитриды других элементов синтезируют при сильном нагревании, например, такие как Mg_3N_2 и BN. Пассивность газообразного азота используют для создания инертной атмосферы при проведении химических реакций между веществами, чувствительными к кислороду.

В промышленности азот N_2 получают при фракционной дистилляции жидкого воздуха (одновременно получают кислород) или удалением из воздуха кислорода химическим путем, например по реакции $2C$ (кокс) $+ O_2 = 2CO$ при нагревании. В этих случаях получают азот, содержащий примеси благородных газов (главным образом, аргона).

В лаборатории небольшие количества химически чистого азота можно получить по реакции конмутации при умеренном нагревании:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

В связанном состоянии азот встречается (редко) в виде селитры – натронной $NaNO_3$ или калийной KNO_3; он содержится во всех организмах (составная часть белковых тел).

Аммиак NH_3 – бесцветный газ с резким характерным запахом, значительно легче воздуха. Очень хорошо растворим в воде (700 л/1 л H_2O при 20 °C).

Наличие у атома азота в молекуле NH_3 донорной пары электронов на sp^3-гибридной орбитали обусловливает характерную реакцию присоединения катиона водорода, при этом образуется катион аммония NH_4^+ (например, $NH_3 + HCl = NH_4Cl$).

При растворении в воде аммиак присоединяет молекулу воды за счет водородной связи с образованием *гидрата аммиака* $NH_3 \cdot H_2O$, который в растворе играет роль слабого основания:

$$NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-, \quad pH > 7.$$

В 1М растворе аммиака при комнатной температуре содержится 0,4% ионов NH_4^+ и OH^-. Разбавленный раствор аммиака (3–10%-й) часто называют *нашатырным спиртом* (название придумано алхимиками), а концентрированный раствор (18,5–25%-й) – *аммиачной водой* (выпускается промышленностью).

При добавлении кислот к водному раствору аммиака образуются соответствующие *соли аммония*:

$$NH_3 \cdot H_2O + HNO_3 = NH_4NO_3 + H_2O.$$

Соли аммония в водном растворе подвергаются гидролизу:

$NH_4NO_3 = NH_4^+ + NO_3^-$,

$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H^+$, $pH < 7$.

Аммиак проявляет восстановительные свойства за счет N^{-III}:

$2(NH_3 \cdot H_2O) + 6OH^- - 6e^- = N_2 + 8H_2O$,

$2NH_4^+ - 6e^- = N_2 + 8H^+$,

причем более активное выделение азота наблюдается в щелочной среде.

При взаимодействии с типичными металлами аммиак становится окислителем за счет H^I:

$2NH_3 + 2Na = 2NaNH_2 + H_2$.

Продукты таких реакций содержат амид-ион NH_2^-; известен также имид лития Li_2NH.

В атмосфере чистого кислорода аммиак сгорает с образованием азота:

$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$,

однако в присутствии катализатора (Pt + Rh) образуется монооксид азота:

$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$

(эта реакция лежит в основе промышленного способа получения азотной кислоты).

В лаборатории для получения небольших количеств аммиака либо кипятят его водный раствор, либо термически разлагают малоустойчивые соли аммония:

$(NH_4)_3PO_4 = 3NH_3 + H_3PO_4$,

$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$,

$NH_4HCO_3 = NH_3 + CO_2 + H_2O$

(последнюю реакцию используют для разрыхления теста при выпечке кондитерских изделий).

Две соли аммония – нитрит NH_4NO_2 и нитрат NH_4NO_3 разлагаются иначе; NH_4NO_2 дает азот N_2 (уравнение см. выше), а NH_4NO_3 – оксид диазота N_2O (т. е. N=N=O) и воду.

В промышленности аммиак получают по обратимой

реакции с катализатором Fe/Al_2O_3:

$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + Q$.

В соответствии с принципом Ле Шателье увеличение выхода аммиака должно происходить при повышении давления и понижении температуры. Однако скорость реакции при низких температурах очень мала, поэтому ее поддерживают в интервале 450–500 °C, достигая 15%-го выхода аммиака. Непрореагировавшие N_2 и H_2 возвращают в реактор и тем самым увеличивают степень протекания реакции.

Аммиак – важнейшее сырье для производства всех остальных соединений азота, особенно солей аммония и азотной кислоты, а из них – удобрений, взрывчатых веществ, красителей и др.

Краткая характеристика *оксидов азота*:

N_2O – оксид диазота, бесцветный газ с приятным запахом («веселящий газ»), образуется при термическом разложении NH_4NO_3 (см. выше);

NO – монооксид азота, бесцветный газ, практически не растворяется в воде, реагирует с кислородом (продукт – NO_2), образуется при взаимодействии разбавленной азотной кислоты с диоксидом серы, а в природе – при грозовых разрядах ($N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$), является промежуточным продуктом в промышленном синтезе азотной кислоты из аммиака;

N_2O_3 – триоксид диазота, при низких температурах – темно-синяя жидкость, разлагается выше 0 °C на NO и NO_2, на холоду при взаимодействии с водой образует азотистую кислоту HNO_2;

NO_2 – диоксид азота, бурый газ с характерным запахом, очень ядовит, при взаимодействии с водой образует HNO_3 и NO, а со щелочами – соответствующие нитриты и нитраты, является промежуточным продуктом при синтезе азотной кислоты в промышленности;

N_2O_5 – пентаоксид диазота, бесцветное твердое вещество, термически неустойчивое ($2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$), при взаимодействии с водой образует HNO_3.

Азотная кислота HNO_3 – важнейшее кислородсодержащее соединение азота. При обычных условиях HNO_3 – бесцветная жидкость, неограниченно смешивающаяся с водой. Концентрированная (дымящая) азотная кислота при хранении на свету окрашивается в бурый цвет из-за разложения до NO_2 (а также O_2 и H_2O).

Азотная кислота HN^VO_3 – достаточно сильный окисли-

тель; продуктами восстановления являются одновременно NO_2, NO_2^-, NO, N_2O, N_2 и NH_4^+, причем доля продуктов с низкими степенями окисления азота возрастает по мере разбавления кислоты, на состав продуктов влияет сила восстановителя. [Вот почему условно будем считать, что HNO_3 (конц.) переходит всегда в NO_2, HNO_3 (разб.) – в NO и HNO_3 (очень разб.) – в NH_4NO_3, если конкретный продукт не указан в задании.]

Полуреакции восстановления азотной кислоты:

$NO_3^- + 2H^+$ (конц.) $+ 1e^- = NO_2\uparrow + H_2O$,

$NO_3^- + 4H^+$ (разб.) $+ 3e^- = NO\uparrow + 2H_2O$,

$NO_3^- + 10H^+$ (оч. разб.) $+ 8e^- = NH_4^+ + 3H_2O$.

С азотной кислотой реагируют все металлы, кроме Au и Pt. Концентрированная HNO_3 пассивирует Al, Co, Cr, Fe и Pb.

В отличие от HNO_3 ее соли – *нитраты* в щелочной среде почти не проявляют окислительных свойств, что объясняется симметричным строением иона NO_3^- (треугольная форма вследствие sp^2-гибридизации атомных орбиталей азота).

Все нитраты термически неустойчивы и при нагревании разлагаются, продукты разложения определяют по положению металла в ряду напряжений (см. Приложение 4):

(левее Mg) $2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2$,

(Mg – Cu) $4Cr(NO_3)_3 = 2Cr_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$,

(правее Cu) $Hg(NO_3)_2 = Hg + 2NO_2 + O_2$.

Поэтому все нитраты при сплавлении проявляют сильное окислительное действие (выделение атомарного кислорода O^0).

Смесь HNO_3 (конц.) и HCl (конц.) содержит очень сильный окислитель – *атомарный хлор* Cl^0:

HNO_3 (конц.) $+ 3HCl$ (конц.) $\rightleftarrows NO + 3Cl^0 + 2H_2O$

и окисляет самые благородные металлы – золото и платину:

$Au + HNO_3$ (конц.) $+ 4HCl$ (конц.) $= H[AuCl_4] + NO\uparrow + 2H_2O$,

$3Pt + 4HNO_3$ (конц.) $+ 18HCl$ (конц.) $= 3H_2[PtCl_6] +$

$+ 4NO\uparrow + 8H_2O$.

Названия комплексных продуктов этих реакций:

$H[AuCl_4]$ – тетрахлороаурат (III) водорода

$H_2[PtCl_6]$ – гексахлороплатинат (IV) водорода

В промышленности азотную кислоту синтезируют в три стадии:

а) каталитическое окисление аммиака до монооксида азота NO (см. выше);

б) окисление NO кислородом до диоксида азота NO_2 ($2NO + O_2 = 2NO_2$);

в) дисмутация NO_2 в горячей воде (или разбавленной азотной кислоте):

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO\uparrow.$$

Монооксид азота NO возвращают в стадию (б); получают концентрированную азотную кислоту ($\approx 60\%$).

Азотная кислота – один из важнейших продуктов химической промышленности. Около 75% производимой кислоты используется для выработки удобрений, кроме того, она расходуется на получение нитратов и различных органических нитросоединений.

Азотные удобрения содержат азот в качестве основного питательного элемента. Главные виды азотных удобрений:

Жидкий аммиак NH_3	Смесь $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4NO_3
Мочевина $C(NH_2)_2O$	Смесь NH_4NO_3 и $CaCO_3$
Сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$	Селитры $NaNO_3$, KNO_3, $Ca(NO_3)_2$

Растения усваивают азот в форме нитрат-ионов NO_3^-, поэтому аммиак, катион аммония и мочевина сначала переводятся почвенными бактериями в ионы NO_3^-.

Фосфор. В соединениях фосфор проявляет степени окисления от (–III) до (+V), главной из которых является особенно устойчивая степень окисления (+V) (рис. 17). Рассмотрим важнейшие соединения фосфора.

+V	P_2C_5, H_3PO_4, PO_4^{3-}, Na_3PO_4, Na_2HPO_4, NaH_2PO_4, PF_5, PCl_5, PCl_3O, P_2S_5
+III	P_2O_3, PF_3, PCl_3, P_2S_3
0	$P(P_4, P_n)$
–III	PH_3, Na_3P, Mg_3P_2, AlP

Рис. 17. Шкала степеней окисления фосфора

Известно несколько аллотропных форм фосфора в свободном виде: *белый фосфор* P_4, *красный фосфор* P_n и др. Белый фосфор P_4 значительно активнее полимерного красного фосфора: так, температура вспышки белого фосфора 34 °C (часто самовозгорается на воздухе), а красного фосфора 240 °C. [Далее в уравнениях реакций фосфор будем записывать просто P.]

Фосфор сгорает при недостатке кислорода с образованием оксида P_2O_3, при избытке кислорода – оксида P_2O_5. Концентрированной азотной кислотой фосфор переводится в ортофосфорную кислоту H_3PO_4:

$$P + 5HNO_3\,(\text{конц.}) = H_3PO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O.$$

С фтором, хлором и серой, подобно кислороду, фосфор также образует два ряда соединений – PF_3, PCl_3, P_2S_3 и PF_5, PCl_5, P_2S_5, которые легко гидролизуются даже во влажном воздухе.

Взаимодействие фосфора с металлами приводит к образованию *фосфидов*, например Mg_3P_2 и Na_3P, которые можно считать производными водородного соединения фосфора – *фосфина* PH_3. В фосфине и фосфидах степень окисления фосфора равна (–III). Фосфиды подвергаются необратимому гидролизу:

$$Mg_3P_2 + 6H_2O = 2PH_3\uparrow + Mg(OH)_2\downarrow.$$

Фосфин и фосфиды являются сильными восстановителями:

$$PH_3 + 2O_2 = H_3PO_4,$$

$$Na_3P + 10HNO_3\,(\text{конц.}) = NaH_2PO_4 + 8NO_2\uparrow +$$

$$+ 4H_2O + 2NaNO_3.$$

В промышленности фосфор получают из природных ортофосфатов при 800–1000 °C с применением кокса (как восстановителя) и песка (для связывания летучего CaO):

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5C\,(\text{кокс}) + 3SiO_2 = 2P + 5CO + 3CaSiO_3.$$

Пар фосфора (имеет состав P_4) охлаждением конденсируют в твердый белый фосфор. Красный фосфор P_n получают расплавлением белого фосфора без доступа воздуха; в зависимости от условий степень полимеризации n может быть различной. Белый фосфор хранят под водой, красный фосфор – в закрытых банках. Белый фосфор чрезвычайно ядовит.

В природе фосфор встречается только в связанном виде;

важнейшие минералы: *фосфорит* $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ и *апатит* $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(Cl, F)_2$.

Фосфор – жизненно важный элемент для всех организмов.

Пентаоксид дифосфора P_2O_5 – кислотный оксид, который энергично взаимодействует с водой, образуя последовательно *метафосфорную* HPO_3, *дифосфорную* $H_4P_2O_7$ и *ортофосфорную* кислоту H_3PO_4. Оксид P_2O_5 – активное водопоглощающее средство, используемое как осушитель (более эффективный, чем серная кислота).

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 при комнатной температуре – белое твердое вещество. Очень хорошо растворяется в воде (548 г/100 г H_2O). В водном растворе – слабая кислота.

При ступенчатой нейтрализации ортофосфорной кислоты образуются ее соли – *ортофосфаты*: кислые соли, содержащие анионы $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-}, и средние с анионом PO_4^{3-}. Ортофосфаты щелочных металлов (Na_3PO_4, Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4) и почти все дигидроортофосфаты, например $Ca(H_2PO_4)_2$, хорошо растворимы в воде, остальные ортофосфаты выпадают из водного раствора в осадок.

Растворимые средние ортофосфаты и гидроортофосфаты подвергаются гидролизу (в большей степени средние соли):

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + OH^-, \quad pH > 7,$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + OH^-, \quad pH > 7,$$

а дигидроортофосфаты диссоциируют, создавая в растворе кислотную среду:

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H^+, \quad pH < 7.$$

Вследствие устойчивости состояния P^V, фосфорные кислоты и соли окислительными свойствами не обладают.

Фосфорные удобрения содержат фосфор в качестве основного питательного элемента, называются они суперфосфатами. Различают простой и двойной суперфосфаты.

Простой суперфосфат получается при вскрытии фосфоритных руд концентрированной серной кислотой, он содержит дигидроортофосфат и сульфат кальция:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + CaSO_4.$$

Двойной суперфосфат получается при вскрытии фосфоритных руд концентрированной ортофосфорной кислотой:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2.$$

Он содержит также примесь $CaHPO_4$. Суперфосфат, внесенный в почву, легко усваивается растениями.

Упражнения

14.1. Составьте электронную формулу молекулы азота и объясните, почему азот распадается на атомы при очень высокой температуре. Как можно понизить эту температуру?

14.2. Составьте уравнения реакций:

$N_2 + Mg =$	$NH_3 + F_2 =$
$N_2 + Al =$	$NH_3 + Li = LiNH_2 + ...$
$N_2 + LiH = Li_3N + ...$	$NH_3 + Li = Li_2NH + ...$
$NH_4Cl + Ca(NO_2)_2 =$	$NH_3 \cdot H_2O + Br_2 =$
$NH_4Br + Ca(NO_3)_2 =$	$NH_3 \cdot H_2O + KMnO_4 =$

Какую роль играют в реакциях соединения азота(0) и азота(−III)?

14.3. Проводят термическое разложение 0,1 моль нитрата калия. Получают твердое вещество. Его растворяют в воде, добавляют избыток хлорида аммония и смесь кипятят, выделяющийся газ собирают. Определите, какой это газ и его объем (при н. у.). Ответ: 2,24 л.

14.4. Составьте уравнения реакций с участием оксидов азота:

$N_2O + Mg =$	$NO + C$ (графит) $=$
$N_2O + NH_3 =$	$NO + P =$
$N_2O + H_2 =$	$N_2O_3 + O_2 =$
$N_2O + C$ (графит) $=$	$NO_2 + H_2 = NH_3 + ...$
$N_2O + Cu = Cu_2O + ...$	$NO_2 + S =$
$NO + H_2 = N_2 + ...$	$NO_2 + P =$
$NO + O_2 =$	$NO_2 + Cu = CuO + ...$

14.5. Определите (устно), какой объем диоксида азота (при н. у.) можно получить из 10 моль аммиака, если практический выход равен 50%. Ответ: 112 л.

14.6. Составьте уравнения реакций солеобразования:

$NH_3 + H_2SO_4$ = (средняя и кислая соли)

$NH_3 \cdot H_2O + CO_2$ = (средняя и кислая соли)

$NH_3 \cdot H_2O + H_3PO_4$ = (кислые соли)

$NH_3 + H_2S$ (насыщ.) = (кислая соль)

$HNO_3 + Co(OH)_2$ = (средняя соль, осно́вная соль ↓)

14.7. При ультрафиолетовом облучении смеси NH_3 и F_2 образуются молекула NF_3 и ион NF_4^+. Укажите роль облучения, оцените степень окисления и валентность азота в NH_3 и NH_4^+, NF_3 и NF_4^+. Составьте схему образования частиц NH_4^+ и NF_4^+ из NH_3 и NF_3 с помощью донорно-акцепторного механизма.

14.8. Рассмотрите ионные формулы $(NH_4^+)(OH^-)$ и $(NH_4^+)(NH_2^-)$. Эти вещества неустойчивы. Запишите формулы иначе, чтобы они отвечали реально существующим веществам того же состава.

14.9. Составьте уравнения реакций с участием кислородных

соединений азота:

$N_2O + H_2SO_4 + KMnO_4 =$	$HNO_2 + H^0 = NO\uparrow + ...$
$NO + H_2O + HClO =$	$NO_2^- + H^0 = NH_3\uparrow + ...$
$NO + H_2SO_4 + KMnO_4 =$	$NO_2^- + H^+ + I^- =$
$NO + H_2O + SO_2 =$ $= N_2O\uparrow + ...$	$NO_2^- + H^+ + Fe^{2+} =$ $= Fe^{3+} + ...$
$NaNO_2 + H_2SO_4 =$ $= NO\uparrow + NO_2\uparrow + ...$	$NO_2^- + H^+ + Cr_2O_7^{2-} =$
$NaNO_2 + H_2SO_4 +$ $+ KMnO_4 =$	$NO_2 + H_2O + MnO_4^- =$

Какую роль играют в этих реакциях соединения азота с положительными степенями окисления?

14.10. Оксиды N_2O и NO иногда называют «безразличными». Укажите смысл этого названия. Какова реакционная способность этих оксидов?

14.11. Правильно ли называть частицы NO и NO_2 молекулами? Каково их строение? Как называются частицы с неспаренными электронами? Предскажите геометрическую форму частиц NO_2^0 и NO_2^+.

14.12. Составьте уравнения реакций между водой и пентаоксидом диазота, между холодной и горячей водой и диоксидом азота или триоксидом диазота.

14.13. Составьте уравнения реакций в водном растворе:

$NO_2 + Ba(OH)_2 =$	$HNO_3 + Cu(OH)_2 =$
$N_2O_3 + Ca(OH)_2 =$	$HNO_3 + MgO =$
$N_2O_5 + NaOH =$	$HNO_3 + CaSO_3 =$
$N_2O_5 + NH_3 \cdot H_2O =$	$Cl_3N + H^+ =$
$NaNH_2 + H^+ =$	$Cl_3N + OH^- =$

14.14. Почему N_2O_3 и N_2O_5 называют ангидридами кислот (т. е. безводными кислотами)? Можно ли NO_2 назвать ангидридом какой-либо кислоты?

14.15. Составьте уравнения реакций с участием металлов:

HNO_3(конц.) $+ Cu =$	HNO_3(разб.) $+ Mg = N_2O + ...$
HNO_3(конц.) $+ Ag =$	HNO_3(разб.) $+ Fe = Fe(NO_3)_3 + ...$
HNO_3(разб.) $+ Al =$	HNO_3(оч. разб.) $+ Fe =$ $= Fe(NO_3)_3 + N_2\uparrow + ...$
HNO_3(оч. разб.) $+ Al =$	$NO_3^- + H^+$(разб.) $+ Zn = NO_2^- + ...$
HNO_3(оч. разб.) $+ Mg =$	$NO_3^- + H^0 = NH_3 \cdot H_2O + ...$

14.16. Предскажите геометрическую форму нитрит- и нитрат-ионов. Какой ион более симметричный? Какой ион более реакционноспособный?

14.17. Составьте уравнения реакций, характеризующих окисли-

тельные свойства азотной кислоты:

HNO_3(конц.) + H_2S = = $S\downarrow$ + ...	HNO_3(конц.) + C(графит) =
HNO_3(конц.) + S = = H_2SO_4 + ...	HNO_3(конц.) + MnS = = $MnSO_4$ + ...
HNO_3(разб.) + SO_2 =	HNO_3(конц.) + FeS = = $Fe(NO_3)_3$ + H_2SO_4 + ...
HNO_3(конц.) + K_2S = = $S\downarrow$ + ...	HNO_3(разб.) + $Fe(S_2)$ = = $Fe(NO_3)_3$ + $S\downarrow$ + ...
HNO_3(конц.) + P =	HNO_3(конц.) + $Fe(OH)_2$ = = $Fe(NO_3)_3$ + ...
HNO_3(конц.) + KI = = $I_2\downarrow$ + ...	HNO_3(конц.) + I_2 = HIO_3 + ...

14.18. Говорят, что концентрированная азотная кислота пассивирует железо, хром и алюминий. Какие вещества образуются иа поверхности металлов и предохраняют их от дальнейшего разрушения кислотой?

14.19. Составьте уравиения термического разложения: а) нитратов калия, алюминия, свинца(II) и серебра(I); б) азотной кислоты; в) нитрита и нитрата аммоиия; г) сульфата, карбоната, дихромата и гидросульфида аммония; д) триоксида и пентаоксида диазота.

14.20. Составьте уравнения термических реакций:

$NaNO_3$ + S =	$(NH_4)_2SO_4$ + $Ba(OH)_2$ =
$NaNO_3$ + C(графит) =	KNO_2 + H_2SO_4 =

14.21. Составьте уравнения гидролиза: а) солей NH_4NO_2, NH_4NO_3, NH_4HSO_4, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3, NH_4CH_3COO, $NaNO_2$; б) бинарных соединеиий Mg_3N_2, $Ba(NH_2)_2$, Li_2NH, HF_3, Cl_3N.

14.22. Как осуществить следующие превращения:

а) $N_2 \rightarrow NH_3 \rightarrow NO \rightarrow NO_2 \rightarrow HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 \rightarrow N_2O$;

б) $H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2 \rightarrow NH_3 \rightarrow NH_4Cl \rightarrow NH_4NO_2 \rightarrow N_2$?

14.23. Через склянки с водным раствором гидроксида иатрия пропущены следующие газы: O_2, NO_2, CH_4, Cl_2, NO, SO_3. Какие из газов вступили в реакцию? Ответ сопроводите уравнениями реакций.

14.24. Составьте электронную формулу молекулы P_2. Аналогом какой известной молекулы она является?

14.25. Составьте уравнения реакций с участием фосфора, фосфина и фосфидов:

Na_3P + H_2O =	P + H^+ + MnO_4^- =
AlP + H_2O =	P + H_2O + HIO_3 = H_3PO_4 + ...
Zn_3P_2 + H_2O =	PH_3 + H_2O + $AgNO_3$ = = $Ag\downarrow$ + H_3PO_4 + ...
Mg_3P_2 + HCl =	PH_3 + H_2O + Cl_2 = H_3PO_4 + ...
PH_3 + Cl_2 =	Ca_3P_2 + H^+ + $Cr_2O_7^{2-}$ =

Какие свойства проявляют соединения фосфора(−III)?

14.26. Пар фосфора P_n сгорает в кислороде. Объемное отношение реагентов равно 1:5. Не прибегая к расчету, определите число *n*. Ответ: 4.

14.27. Составьте уравнения реакций с участием оксидов фосфора:

$P_2O_5 + H_2O =$ (3 реакции)	$P_2O_5 + HNO_3$ (безводн.) $= N_2O_5 + ...$
$P_2O_5 + Na_2O =$ (3 реакции)	$P_2O_3 + H_2SO_4$ (конц.) $= H_3PO_4 + ...$
$P_2O_5 + NaOH =$ (3 реакции)	$P_2O_3 + H_2O + AgNO_3 = Ag\downarrow + H_3PO_4 + ...$

Какие свойства проявляют эти соединения фосфора?

14.28. При нагревании гидроортофосфата натрия образуется дифосфат натрия, а дигидроортофосфата натрия – метафосфат натрия. Составьте уравнения реакций.

14.29. При нагревании смеси бертоллетовой соли (в присутствии MnO_2) с фосфором последний загорается. Составьте уравнение реакции.

14.30. В промышленности ортофосфорную кислоту получают разложением ортофосфата кальция концентрированной серной кислотой. Составьте уравнение реакции. Укажите (устно), какое количество кислоты можно получить из 20 моль исходного фосфата. Ответ: 10 моль.

14.31. Составьте уравнения гидролиза: а) солей K_3PO_4, K_2HPO_4; б) бинарных соединений PF_5, PCl_5, PCl_4, PCl_3O, POF_3, P_2S_5. Как диссоциируют в водном растворе ортофосфорная кислота и дигидроортофосфат кальция?

14.32. Как осуществить следующие превращения:

а) $P \rightarrow P_2O_5 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow Na_2HPO_4 \rightarrow NaH_2PO_4 \rightarrow$

$\rightarrow Na_3PO_4 \rightarrow Ag_3PO_4$;

б) $Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow P \rightarrow P_2O_5 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$?

15. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ IVA-ГРУППЫ. УГЛЕРОД. КРЕМНИЙ

Элементы IVA-группы. Электронная конфигурация. Характерные степени окисления и электроотрицательность элементов. Изменение свойств при увеличении порядкового номера элемента. Распространение в природе.

Простые вещества и их свойства. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксидов и гидроксидов. Водородные соединения, их восстановительные свойства.

Углерод. Простые вещества, аллотропные формы (алмаз, графит). Восстановительные свойства. Карбиды. Нахождение в природе.

Кислородные соединения углерода. Монооксид углерода, восстановительные свойства. Карбонилы металлов. Использование в промышленности.

Диоксид углерода. Растворение в воде. Угольная кислота. Карбонаты, их гидролиз, термическое разложение. Получение в промышленности и в лаборатории.

Кремний. Кристаллический и аморфный кремний. Химические свойства. Силициды. Диоксид кремния. Кремниевые кислоты. Силикаты. Стекло. Получение кремния и силикатов в промышленности. Применение и распространение в природе.

Элементы IVA-группы. Эту группу Периодической системы составляют элементы углерод C, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb. Электронная конфигурация внешнего уровня их атомов ns^2np^2. В соединениях эти элементы проявляют характерные степени окисления (+II) и (+IV). По электроотрицательности и химическим свойствам элементы C и Si относятся к неметаллам, элементы Ge, Sn и Pb – к амфотерным элементам, металлические свойства которых возрастают при увеличении порядкового номера и уменьшении степени окисления.

В соединениях элементов со степенью окисления (+IV) связи ковалентные, например в жидких хлоридах CCl_4, $SiCl_4$, $GeCl_4$, $SnCl_4$ и $PbCl_4$, тогда как в соединениях свинца(II) связи ионные и вещества PbF_2, $PbSO_4$ и $Pb(NO_3)_2$ являются солями (ионными кристаллами).

Устойчивость соединений в степени окисления (+IV) уменьшается при переходе от C к Pb, а устойчивость соединений в степени окисления (+II) возрастает. Так, соединения Pb^{IV} – очень сильные окислители, например оксид свинца(IV) PbO_2:

$$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O \quad (pH < 7),$$

$$PbO_2 + 2H_2O + 2e^- = [Pb(OH)_4]^{2-} \quad (pH > 7).$$

Соединения остальных элементов в степени окисления (+II) – это сильные восстановители, например CO, $SnCl_2$ и др.

В свободном виде элементы IVA-группы – твердые простые вещества, их металлический характер увеличивается от C к Pb. По физическим свойствам углерод в свободном виде (алмаз и графит) относится к неметаллам (у графита обнаруживаются некоторые признаки металлов); кремний и германий проявляют промежуточные свойства (полупроводники); олово и свинец – типичные металлы (проводники). В ряду напряжений Sn и Pb стоят непосредственно перед водородом.

Оксиды и гидроксиды C^{IV} и Si^{IV} – это кислотные оксиды CO_2 и SiO_2 и слабые кислоты H_2CO_3 и H_2SiO_3. Оксиды

(безводные и гидратированные) остальных элементов в степени окисления (+IV) амфотерны, то же относится и к оксидам и гидроксидам этих элементов в степени окисления (+II):

а) $GeO_2 + 4HCl(конц.) = GeCl_4 + 2H_2O$,

$GeO_2 \cdot nH_2O + 2NaOH(конц.) = Na_2GeO_3 + (n + 1)H_2O$;

б) $PbO + 2HCl(разб.) = PbCl_2\downarrow + H_2O$,

$Pb(OH)_2 + 2NaOH(конц.) = Na_2[Pb(OH)_4]$.

У соединений этих элементов(IV) преобладают кислотные свойства, а у соединений элементов(II) – оснóвные свойства.

Устойчивость водородных соединений элементов IVA-группы понижается от углерода к свинцу. Атомы углерода могут практически неограниченно соединяться друг с другом в цепи и циклы и образовывать *углеводороды* различного состава (родоначальники органических соединений, например метан CH_4, этан C_2H_6, этилен C_2H_4, ацетилен C_2H_2, бензол C_6H_6 и др.).

Водородные соединения остальных элементов группы – *силан* SiH_4, *герман* GeH_4, *станнан* SnH_4 и *плюмбан* PbH_4 представляют собой малоустойчивые и реакционноспособные газы; так, силан самовоспламеняется на воздухе:

$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$.

По химическим свойствам эти соединения являются восстановителями.

Германий, олово и свинец находятся в земной коре в связанном виде; промышленно важными минералами являются *касситерит* SnO_2 и *галенит* PbS (германий не имеет собственных минералов, он рассеян по различным полиметаллическим рудам). Существование элемента с порядковым номером 32 («экасилиция») было предсказано Д. И. Менделеевым в 1871 г., открыт германий был в 1885 г. в серебряных рудах.

Углерод. Химия углерода – это в основном химия органических соединений, неорганических производных углерода не так много. В соединениях углерод проявляет все степени окисления от (–IV) до (+IV) (рис. 18). Рассмотрим важнейшие неорганические соединения углерода.

В свободном виде углерод существует как *графит*, *алмаз* и *карбин* (аллотропия углерода); это – твердые вещества с различным строением кристаллической решетки.

+IV	CO_2, H_2CO_3, CO_3^{2-}, HCO_3^-, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, CS_2, CF_4, CCl_2O, $C(NH_2)_2O$
+III	$H_2C_2O_4$, C_2F_6
+II	CO, $HCOOH$, HCN, C_2F_4
+I	C_2F_2, C_6F_6
0	C (графит), C (алмаз)
−I	C_2H_2, C_6H_6, CaC_2
−II	C_2H_4, ThC_2
−III	C_2H_6
−IV	CH_4, Be_2C, Al_4C_3, SiC

Рис. 18. Шкала степеней окисления углерода

Самой распространенной формой является графит. Он представляет собой серо-черное вещество с плотностью 2,22 г/см^3; обладает высокой электрической проводимостью. Графит состоит из углеродных слоев, весьма непрочно связанных друг с другом, поэтому графит достаточно мягок и легко измельчается (порошок графита называется *сажей*).

Алмаз, в отличие от графита, драгоценный камень с плотностью 3,51 г/см^3, имеет наибольшую твердость среди всех природных веществ. В чистом состоянии – бесцветные прозрачные кристаллы, по электрическим свойствам – диэлектрик.

Графит не реагирует с водой, кислотами-неокислителями и щелочами. Он становится активным при повышенных температурах, проявляя свойства восстановителя:

$C + 4HNO_3(\text{конц.}) = CO_2\uparrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$,

$C + 2S = CS_2$,

$C + CuO = Cu + CO$,

$C + SnO_2 = Sn + CO_2$.

Сильные восстановительные свойства углерода (в виде *кокса*, получаемого из каменного угля) используют в промышленности при переработке минералов и руд (см., например, получение фосфора и железа).

Для углерода характерно образование множества *карбидов* – солеобразных (CaC_2, Al_4C_3), ковалентных (карборунд

SiC) и металлоподобных (имеющих нестехиометрический состав, например, цементит Fe_3C). Солеобразные карбиды полностью гидролизуются в воде с образованием соответствующих углеводородов:

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3\downarrow + 3CH_4\uparrow,$$

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow.$$

Дикарбид кальция CaC_2 рассматривают как производное ацетилена и называют ацетиленидом кальция.

Углерод является основой растительного и животного мира на Земле. По распространенности в неживой природе углерод – тринадцатый элемент, встречается как в свободном виде (алмаз, графит), так и в виде соединений (диоксид углерода, карбонаты, уголь, нефть, природный газ). Масса углерода, содержащегося в атмосфере в виде CO_2, составляет $\approx 6 \cdot 10^{11}$ т, что примерно в два раза больше, чем в живой природе.

Важнейшие природные карбонаты: *магнезит* $MgCO_3$, *кальцит* $CaCO_3$, *доломит* $CaMg(CO_3)_2$, *малахит* $Cu_2CO_3(OH)_2$ и др.

С кислородом углерод образует два оксида – монооксид CO и диоксид CO_2. Оба оксида широко используют в химической промышленности.

Монооксид углерода CO – бесцветный газ, без запаха, по плотности ($\rho = 1{,}25$ г/л при н.у.) немного легче воздуха, очень мало растворим в воде. Молекула CO имеет строение

:C:::O: или :C≡O:

Можно считать, что третья связь образована по донорно-акцепторному механизму (кислород – донор электронной пары, углерод – акцептор). Тройная связь C≡O очень прочная ($E_{св} = 1076$ кДж/моль, $l_{св} = 113$ пм), что обусловливает химическую пассивность CO в обычных условиях.

При высокой температуре CO проявляет типично восстановительные свойства:

$$2CO + O_2 = 2CO_2,$$

$$CO + PbO = Pb + CO_2.$$

С переходными металлами CO легко соединяется по донорно-акцепторному механизму (углерод – донор, металл – акцептор электронной пары) с образованием *карбонилов*, например $[Fe(CO)_5]$, $[Ni(CO)_4]$. Карбонилы легко разлагаются на металл и CO при нагревании, что используется при очистке металлов.

Монооксид углерода чрезвычайно ядовит. По тому же

механизму, что и кислород, CO присоединяется к атому железа в гемоглобине крови, причем он связывается сильнее и тем самым блокирует перенос кислорода в организме, вызывая сильное отравление и остановку дыхания (отсюда тривиальное название CO – *угарный газ*).

В промышленности CO получают неполным сжиганием кокса ($2C + O_2 = 2CO$) или восстановлением CO_2 и H_2O раскаленным коксом:

$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$,

$C + H_2O = CO + H_2$.

В лаборатории для получения CO разлагают муравьиную кислоту в присутствии концентрированной серной кислоты (для поглощения воды): $HCOOH = CO + H_2O$.

Диоксид углерода CO_2 (тривиальное название – *углекислый газ*) – бесцветный газ; в 1,5 раза тяжелее воздуха (плотность CO_2 $\rho = 1{,}98$ г/л при н.у.), поэтому его можно «переливать» из сосуда в сосуд. CO_2 – негорючий газ, достаточно хорошо растворяется в воде (0,88 л/1 л H_2O при 20 °C). При давлении 50 атм (~5 МПа) диоксид углерода сжижается; при вытекании жидкого CO_2 из сосуда происходит мгновенное испарение части CO_2, а оставшаяся жидкость замерзает (образуется твердый CO_2 – «сухой лед»).

Молекула диоксида углерода имеет линейное строение (*sp*-гибридизация орбиталей атома C^{IV}), ее электронная формула

$$:\ddot{O}::C::\ddot{O}: \text{ или } :\ddot{O}{=}C{=}\ddot{O}:$$

Двойная связь C=O достаточно прочная ($E_{св} = 800$ кДж/моль, $l_{св} = 117$ пм); этим объясняется химическая пассивность и устойчивость диоксида углерода при обычных условиях (часто CO_2 используют как инертную атмосферу для проведения химических реакций).

При растворении в воде диоксид углерода как кислотный оксид реагирует с ней, образуя вначале моногидрат $CO_2 \cdot H_2O$, который медленно (и лишь на 0,4%) изомеризуется в угольную кислоту H_2CO_3:

$CO_{2\,(г)} + H_2O \rightleftarrows CO_2 \cdot H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$.

И моногидрат, и угольная кислота термически неустойчивы, поэтому даже при слабом нагревании они полностью распадаются на CO_2 и H_2O.

Угольная кислота H_2CO_3 – весьма слабая (вторая стадия

диссоциации практически не протекает):

$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$,

$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$

и при пропускании диоксида углерода через раствор, например хлорида кальция, осадок карбоната $CaCO_3$ не образуется.

Соли угольной кислоты – средние и кислые *карбонаты*, например Na_2CO_3 – карбонат натрия и $NaHCO_3$ – гидрокарбонат натрия, легко разлагаются сильными кислотами:

$Na_2CO_3 + 2HNO_3 = 2NaNO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$.

Растворимые в воде карбонаты щелочных металлов обратимо гидролизуются в воде, создавая щелочную среду (pH > 7). Карбонаты других металлов нерастворимы в воде и термически неустойчивы ($CaCO_3 = CaO + CO_2$).

Для получения карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов пропускают CO_2 через раствор соответствующего гидроксида:

а) $CO_2 + NaOH = NaHCO_3$,

$CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$;

б) $CO_2 + Ba(OH)_2 = BaCO_3\downarrow + H_2O$,

$2CO_2 + Ba(OH)_2 = Ba(HCO_3)_2$.

При кипячении растворов гидрокарбонаты щелочноземельных металлов разлагаются и карбонат металла выпадает в осадок:

$Ba(HCO_3)_2 = BaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$.

В промышленности CO_2 получают при полном сжигании кокса ($C + O_2 = CO_2$) и обжигом известняка ($CaCO_3$, см. выше), в лаборатории – обработкой карбонатов (например, кусочков мрамора $CaCO_3$) сильными кислотами:

$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$.

Диоксид углерода содержится в воздухе (0,03 об. %) и в минеральных водах. Диоксид углерода ассимилируется зелеными растениями при фотосинтезе (с помощью содержащегося в растениях хлорофилла под воздействием солнечных лучей). При этом в растениях образуются органические вещества (глюкоза и др.), а кислород выделяется в атмосферу. Глюкоза в организмах животных и растений диссимилируется, т. е. окисляется под действием кислорода в присутст-

вии ферментов, и тем самым замыкается цикл развития живого организма:

$$6CO_2 + 6H_2O \underset{\text{диссимиляция}}{\overset{\text{ассимиляция}}{\rightleftarrows}} \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + 6O_2.$$

Известно, что зеленые листья площадью 1 $м^2$ в течение 1 ч на солнечном свету производят 1 г глюкозы. Люди выдыхают воздушную смесь, содержащую 4% CO_2. Атмосфера Венеры на $\approx 95\%$ состоит из CO_2.

Кремний. В большинстве соединений кремний находится в степени окисления (+IV), значительно реже (−IV). В свободном виде кремний Si – темно-серое кристаллическое вещество, очень твердое, хрупкое и тугоплавкое. Кристаллическая решетка – атомная, связи Si—Si очень прочные, химическая активность кремния мала. В особых условиях можно получить так называемый аморфный кремний в виде белого порошка, его реакционная способность выше.

При высокой температуре кремний реагирует с неметаллами, например кислородом и хлором (продукты SiO_2 и $SiCl_4$), и металлами ($2Mg + Si = Mg_2Si$). При кипячении в концентрированном растворе щелочи переходит в раствор:

$$Si + 4NaOH(\text{конц.}) = Na_4SiO_4 + 2H_2\uparrow.$$

Легче протекает реакция между кремнием и смесью азотной и фтороводородной кислот:

$$3Si + 4HNO_3 + 18HF = 3H_2[SiF_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O.$$

Движущей силой этой реакции является образование очень устойчивого гексафторосиликат(IV)-иона $[SiF_6]^{2-}$; он имеет геометрическую форму октаэдра (sp^3d^2-гибридизация орбиталей Si^{IV}).

В промышленности кремний получают восстановлением $SiCl_4$ или SiO_2 при прокаливании:

$$SiCl_4 + 2Zn = Si + 2ZnCl_2,$$

$$SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO.$$

В последней реакции, проводимой на воздухе при избытке магния, образуются еще силицид магния Mg_2Si и нитрид магния Mg_3N_2, которые разрушаются кислотами:

$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4\uparrow,$$

$$Mg_3N_2 + HCl = 3MgCl_2 + 2NH_4Cl.$$

После кислотной обработки смеси остается аморфный

кремний, который в результате переплавки ($t_{пл} = 1415\,°C$) становится кристаллическим. После очистки его можно использовать в полупроводниковой технике.

Кремний в степени окисления (+IV) находится в SiO_2 и весьма многочисленных и часто очень сложных по составу и строению силикат-ионах (так, кроме метасиликат-иона SiO_3^{2-} и ортосиликат-иона SiO_4^{4-} известны ионы $Si_2O_7^{6-}$, $Si_3O_9^{6-}$, $Si_4O_{10}^{4-}$ и др.). Для простоты записи все силикаты в твердом состоянии изображают как содержащие ион SiO_3^{2-}, а в растворе – как содержащие ион SiO_4^{4-} (например, Na_2SiO_3 и Na_4SiO_4).

Диоксид кремния SiO_2 (техническое название – *кремнезём*) – белый порошок или прозрачные кристаллы, очень тугоплавкий. Существует 9 модификаций SiO_2, различающихся строением кристаллической решетки; важнейшие из них – *кварц* ($t_{пл} = 1550\,°C$), *тридимит* ($t_{пл} = 1680\,°C$) и *кристобалит* ($t_{пл} = 1720\,°C$). Расплавленный кремнезем застывает в аморфную массу (*кварцевое стекло*).

Большая химическая устойчивость SiO_2 объясняется строением кристаллической решетки, в узлах которой находятся атомы Si и O (атомная решетка). Аморфный SiO_2 более реакционноспособен; он разрушается под действием фтороводородной кислоты и щелочей:

а) $SiO_2 + 6HF(конц.) = H_2[SiF_6] + 2H_2O$;

б) $SiO_2 + 2NaOH \xrightarrow{1000\,°C} Na_2SiO_3 + H_2O$;

в) $SiO_2 + 4NaOH(конц.) = Na_4SiO_4 + 2H_2O$.

При взаимодействии со щелочами SiO_2 проявляет кислотные свойства и образует соли – *силикаты*, например метасиликат натрия Na_2SiO_3 и ортосиликат натрия Na_4SiO_4. При подкислении растворов силикатов выпадает SiO_2:

$Na_4SiO_4 + 4HCl = 4NaCl + SiO_2\downarrow + 2H_2O$.

Из раствора диоксид кремния осаждается вначале в виде вязкого коллоидного раствора – *золя* состава $(H_2SiO_3)_n$, затем, по мере укрупнения частиц, в виде студенистой массы – *геля* $SiO_2 \cdot nH_2O$; в растворе остается небольшое количество *ортокремниевой кислоты* H_4SiO_4 (растворимость 0,00673 г/100 г H_2O при 20 °C). Мономерная кислота H_2SiO_3 (метакремниевая) не получена.

Растворимые силикаты натрия и калия в большой степени подвергаются гидролизу по аниону и создают в растворе

сильнощелочную среду (pH > 7). Насыщенный раствор этих силикатов (вязкое «жидкое стекло») используется как силикатный клей.

Силикаты натрия и кальция входят в состав *стекла*. Его обычно получают сплавлением кварца SiO_2, известняка (в основном $CaCO_3$) и соды Na_2CO_3:

$$6SiO_2 + Na_2CO_3 + CaCO_3 = \underset{\text{обычное стекло}}{(Na_2SiO_3 \cdot CaSiO_3 \cdot 4SiO_2)} + 2CO_2.$$

Часто состав стекла выражают суммой оксидов, например $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$.

Кремний – второй по распространенности элемент в земной коре (25,8 масс. %). Находится в различных горных породах в форме SiO_2 и многочисленных силикатов (*граниты, гнейсы, базальты, песчаники, песок* и др.). Кристаллический SiO_2 находится в природе в виде минерала *кварц* (*горный хрусталь*) и его окрашенных разновидностей (дымчатый и розовый кварц, фиолетовый аметист и др.), а также в виде содержащих воду минералов – *опал, халцедон* (*агат, яшма*) и *кремень* (с примесью оксидов железа). Среди силикатных минералов отметим *глины* (алюмосиликаты), очень чистая глина – *каолин* $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ используется как основная составная часть при изготовлении фарфора. Силикаты и алюмосиликаты применяют в промышленности при производстве керамики, цемента, бетона и других строительных материалов.

Упражнения

15.1. Объясните, почему орбитали атома кремния могут, а орбитали атома углерода не могут находиться в sp^3d^2-гибридизации. Приведите примеры частиц, в которых: а) атом C находится в sp^3-, sp^2- и sp-гибридизаций; б) атом Si находится в sp^3- и sp^3d^2-гибридизации.

15.2. Составьте электронные формулы молекул CF_4, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2 и CCl_2O. Укажите степени окисления элементов, кратность связей, тип гибридизации орбиталей атома углерода, а также геометрическую форму молекул CF_4 и CCl_2O.

15.3. Графит обрабатывают концентрированной азотной кислотой, образующуюся смесь газов поглощают насыщенным раствором гидроксида кальция. Составьте уравнения реакций.

15.4. Известно, что монооксид углерода CO по плотности немного легче воздуха. Укажите (устно), как соотносятся по плотности CO и газы, составляющие воздух.

15.5. Составьте уравнения реакций двойного обмена в водном

растворе:

$BaCO_3 + HCl =$	$Ca(OH)_2 + CO_2 =$ (2 реакции)
$CaCO_3 + H_2O + CO_2 =$	$K_4SiO_4 + CO_2 =$
$Na[Al(OH)_4] + CO_2 =$	$Pb(NO_3)_2 + KI =$
$Na_4SiO_4 + NH_4Cl =$	$PbSO_4 + H_2SO_4$ (конц.) $=$
$AlCl_3 + H_2O + K_2CO_3 =$	$Pb(OH)_2 + NaOH$ (конц.) $=$
$CaMg(CO_3)_2 + H_2SO_4 =$	$Pb(OH)_2 + HNO_3 =$
$SnS_2 + HCl =$	$NaHCO_3 + ... =$ $= CaCO_3\downarrow + ...$

15.6. Для реакции

$$2C_{(т)} + SiO_{2\,(т)} + 2Cl_{2\,(г)} \rightleftarrows SiCl_{4\,(г)} + 2CO_{(г)} - Q$$

напишите выражение закона действующих масс для скорости прямой и обратной реакции, а также для химического равновесия. Укажите, в каком направлении произойдет сдвиг равновесия при: а) сжатии системы; б) нагревании системы; в) добавлении CO; г) добавлении SiO_2. Изменится ли в этих случаях значение константы равновесия?

15.7. Составьте уравнения термических реакций:

$CaMg(CO_3)_2 =$	$H_2C_2O_4 = CO + CO_2 + ...$
$Cu_2CO_3(OH)_2 =$	$Ca(HCO_3)_{2(р)} =$
$K_2[Ge(OH)_6] =$	$PbS + O_2 =$
$CO_2 + Mg =$	$PbO + H_2 =$
$CS_2 + O_2 =$	$PbS + PbO = Pb + ...$
$GeO_2 + C =$	$PbCl_4 = PbCl_2 + ...$
$CaCO_3 + C =$	$Fe_2O_3 + CO =$ (3 реакции)

15.8. Как осуществить следующие превращения:

а) $CH_4 \rightarrow CO_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CO_2 \rightarrow CO \rightarrow$
$\rightarrow [Ni(CO)_4]$;

б) $Si \rightarrow K_4SiO_4 \rightarrow SiO_2 \rightarrow Si \rightarrow SiCl_4 \rightarrow SiO_2 \rightarrow K_2SiO_3$;

в) $Pb \rightarrow Pb(NO_3)_2 \rightarrow Pb(OH)_2 \rightarrow [Pb(OH)_4]^{2-} \rightarrow$
$\rightarrow Pb(OH)_2 \rightarrow PbO$?

15.9. Составьте уравнения реакций образования всех продуктов, которые получаются при прокаливании смеси магния и песка на воздухе.

15.10. Составьте уравнения реакций:

$SiCl_4 + Al =$	$SiO_2 + K_2CO_3 =$
$SiCl_4 + Mg =$	$Si + NaOH \cdot H_2O_{(т)} =$
$SiO_2 + Al =$	$SiO_2 + HF_{(г)} =$
$SiO_2 + Zn =$	$SiO_2 + HF$ (конц.) $=$

15.11. Объясните фразу: кремнезём сгорает во фторе. Какой химический смысл вложен в слово «сгорает»? Составьте уравнение реакции.

15.12. Составьте уравнения реакций с участием олова:

$Sn + HClO_4$(разб.) =

$Sn + HNO_3$(конц.) = $= SnO_2\downarrow + ...$

$Sn + HNO_3$(разб.) = $= Sn^{II} + N_2O\uparrow + ...$

$Sn + HNO_3$(оч. разб.) = $= Sn^{II} + ...$

15.13. Оксид олова (IV) обрабатывают атомарным водородом. Выделяется водородное соединение олова. Составьте уравнение реакции.

15.14. Составьте уравнения реакций с участием оксидов свинца:

$PbO_2 + HNO_3 + KNO_2 =$

$(Pb^{II}_2Pb^{IV})O_4 + HCl$(конц.) =

$(Pb^{II}_2Pb^{IV})O_4 + HNO_3 + KI =$

$PbO_2 + H_2O_2$(конц.) =

$PbO_2 + HNO_3 + Mn(NO_3)_2 = $ $= HMnO_4 + ...$

$PbO_2 + NaOH +$ $+ Na_3[Cr(OH)_6] =$ $= Na_2CrO_4 + ...$

15.15. Оксид свинца (IV) обрабатывают концентрированной хлороводородной кислотой. Выпадает белый осадок и выделяется светло-зеленый газ с резким запахом. Составьте уравнение реакции. Опишите подобным образом реакции, где HCl (конц.) заменена на HBr (конц.), HI (конц.).

15.16. В раствор нитрата свинца (II) добавляют цинк. Что происходит? Дайте мотивированный ответ. Какие другие металлы можно использовать в реакции того же типа?

15.17. Составьте уравнения гидролиза: а) солей KCN, K_2CO_3, $KHCO_3$, Na_4SiO_4, $Pb(NO_3)_2$; б) бинарных соединений Be_2C, Mg_2Si, $SiCl_4$.

15.18. Назовите три самых распространенных в природе неметаллических элемента. Приведите примеры природных веществ, содержащих эти элементы. Какие степени окисления характерны для данных неметаллов?

15.19. Имеются газы: водород, хлор, хлороводород, азот, кислород, диоксид азота, диоксид углерода. Какие два газа можно определить по окраске, какой газ – по запаху, а оставшиеся газы – по тому, горят ли они сами, поддерживают ли горение или являются негорючими?

16. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ

Положение металлов в Периодической системе элементов. Металлические свойства *s*-, *p*- и *d*-элементов. Типичные металлы. Физические свойства металлов. Металлическая связь. Сплавы и их свойства.

Химические свойства металлов. Металлы как восстановители. Оксидная пленка на металлах. Пассивация металлов.

Электрохимический ряд напряжений металлов, его использование. Электрохимическая коррозия металлов и ее предупреждение.

Общие способы получения металлов. Распространение и формы нахождения металлов в природе.

Большинство химических элементов Периодической системы Д. И. Менделеева проявляют в той или иной мере металлические свойства. Типичными металлами являются *s*-элементы (щелочные и щелочноземельные металлы), которые характеризуются небольшим (1–2) числом электронов на внешнем уровне их атомов и легкостью потери электронов, что отражают низкие значения их электроотрицательности.

Алюминий, галлий, бериллий, германий, олово, свинец и сурьма как *p*-элементы проявляют уже амфотерные (т. е. металлические и неметаллические) свойства. Подобное поведение характерно и для большинства *d*-элементов (элементов Б-групп Периодической системы).

По физическим свойствам все металлы – твердые вещества (кроме ртути, которая при обычных условиях жидкая), они отличаются от неметаллов особым видом связи (*металлическая связь*). Валентные электроны слабо связаны с конкретным атомом и внутри каждого металла существует так называемый *электронный газ*. Поэтому все металлы обладают высокой электропроводностью (т. е. они – проводники в отличие от неметаллов-диэлектриков), особенно медь, серебро, золото, ртуть и алюминий; высока и теплопроводность металлов. Отличительным свойством многих металлов является их пластичность (ковкость), вследствие чего они могут быть прокатаны в тонкие листы (фольгу) и вытянуты в проволоку (олово, алюминий и др.), однако встречаются и достаточно хрупкие металлы (цинк, сурьма, висмут).

В промышленности часто используют не чистые металлы, а их смеси, называемые *сплавами*. В сплаве свойства одного компонента обычно удачно дополняют свойства другого. Так, медь обладает невысокой твердостью и малопригодна для изготовления деталей машин, сплавы же меди с цинком, называемые *латунью*, являются уже достаточно твердыми и широко используются в машиностроении. Алюминий обладает хорошей пластичностью и достаточной легкостью (малой плотностью), но слишком мягок. На его основе готовят сплав *дюралюмин* (*дюраль*), содержащий медь, магний и марганец. Дюралюмин, не теряя свойств самого алюминия, приобретает высокую твердость и поэтому используется в авиационной технике. Сплавы железа с углеродом (и добавками других металлов) – это известные *чугун* и *сталь*.

По химическим свойствам металлы в свободном виде являются восстановителями. Однако реакционная способность некоторых металлов невелика из-за того, что они покрыты поверхностной оксидной пленкой, очень прочной и устойчивой к действию таких химических реактивов, как вода, растворы кислот и щелочей. Например, свинец всегда покрыт оксидной пленкой и для его перевода в раствор требуется не только воздействие реактива (например, разбавленной азотной кислоты), но и нагревание. Оксидная пленка на алюминии препятствует его реакции с водой, но под действием кислот и щелочей разрушается. Рыхлая оксидная пленка, образующаяся на поверхности железа во влажном воздухе,– *ржавчина* не мешает окислению железа.

Под действием концентрированных кислот – окислителей на некоторых металлах образуется устойчивая оксидная пленка. Это явление называется *пассивацией*. Так, в концентрированной серной кислоте пассивируются (и не реагируют с ней) такие металлы как Be, Bi, Co, Fe, Mg и Nb, а в концентрированной азотной кислоте – металлы Al, Be, Bi, Co, Cr, Fe, Nb, Ni, Pb, Th и U.

При взаимодействии с окислителями в кислых растворах большинство металлов переходит в катионы, заряд которых различен и определяется устойчивой степенью окисления данного элемента в соединениях (Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+} и Fe^{3+}). Восстановительная активность металлов в кислом растворе передается *электрохимическим рядом напряжений*: Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Cr, Zn, Fe, Cd, Sn, Pb, H, Cu, Ag, Hg, Pt, Au (см. также Приложение 4).

Чем левее расположен металл в этом ряду, тем бóльшими восстановительными свойствами он обладает, т.е. легче окисляется и переходит в виде катиона в раствор, но зато труднее восстанавливается из катиона в свободное состояние.

Так, в водном растворе протекают следующие реакции:

а) $Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu\downarrow$,

$Fe^0 + Cu^{2+} = Fe^{2+} + Cu^0$;

б) $Zn + Cd(NO_3)_2 = Zn(NO_3)_2 + Cd\downarrow$,

$Zn^0 + Cd^{2+} = Zn^{2+} + Cd^0$,

а реакции между Cu и $CrCl_3$ или Sn и $MnSO_4$, например, не протекают. Другими словами, из раствора соли некоторого металла он может быть вытеснен другими металлами, стоящими левее его в ряду напряжений.

В ряд напряжений помещен один неметалл – водород, поскольку это позволяет определить, будет ли данный металл реагировать с кислотами-неокислителями в водном растворе (точнее – окисляться катионами водорода H^+). Например, цинк реагирует с хлороводородной кислотой:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow,$$

$$Zn^0 + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2^0,$$

так как в ряду напряжений цинк стоит левее (до) водорода. Напротив, серебро не переводится в раствор хлороводородной кислотой, поскольку оно стоит в ряду напряжений правее (после) водорода. Аналогично ведут себя металлы в разбавленной серной кислоте. Металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода, называются *благородными* (Ag, Pt, Au и др.).

Следует обратить внимание на то, что взаимодействие металлов с кислотами-окислителями (такими, как азотная кислота, в которой металлом восстанавливается не ион H^+, а атом N^V, точнее – анион NO_3^-) не подчиняется ряду напряжений (N в нем отсутствует). Эти реакции зависят от силы восстановителя и окислителя (у последнего сила больше, чем у иона H^+). Например, азотная кислота окисляет не только металлы, стоящие до водорода, но и медь, серебро, ртуть:

$$Ag + 2HNO_3(\text{конц.}) = AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O.$$

На окисление золота и платины у азотной кислоты «силы не хватает», эти металлы переводятся в раствор более сильным окислителем – *царской водкой* (смесь азотной и хлороводородной кислот).

Нежелательным химическим свойством металлов является их *электрохимическая коррозия*, т. е. активное разрушение (окисление) металла при контакте с водой и под воздействием растворенного в ней кислорода (*кислородная коррозия*). Например, широко известна коррозия железных изделий в воде:

$$Fe^0 - 2e^- = Fe^{2+},$$

$$O_2^0 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^- \quad (pH \geqslant 7).$$

Железо окисляется до катионов Fe^{2+}, а кислород восстанавливается до ионов OH^-, далее в растворе между ними протекают химические реакции, приводящие к образованию твердых рыхлых гидроксидов и оксидов железа (ржавчина) и железо рассыпается в порошок.

Аналогично протекает коррозия железа в кислотной среде, например в воде, содержащей растворенные газы CO_2 и SO_2 (*водородная коррозия*):

$Fe^0 - 2e^- = Fe^{2+}$,

$2H^+ + 2e^- = H_2^0$ (pH < 7).

Особенно коррозионно-опасным можем быть место контакта двух разнородных металлов – *контактная коррозия*. Между одним металлом, например Fe, и другим металлом, например Sn или Cu, помещенными в воду, возникает гальваническая пара. Поток электронов идет от более активного металла, стоящего левее в ряду напряжений (Fe), к менее активному металлу (Sn, Cu) и более активный металл разрушается (корродирует).

Именно из-за этого ржавеет луженая поверхность консервных банок (железо, покрытое оловом) при хранении во влажной атмосфере и небрежном обращении с ними (железо быстро разрушается после появления хотя бы небольшой царапины, допускающей контакт железа с влагой). Напротив, оцинкованная поверхность железного ведра долго не ржавеет, поскольку даже при наличии царапин корродирует не железо, а цинк (более активный металл, чем железо).

Сопротивление коррозии для данного металла усиливается при его покрытии более активным металлом или при их сплавлении; так, покрытие железа хромом или изготовление сплавов железа с хромом устраняет коррозию железа. Хромированное железо и стали, содержащие хром (*нержавеющие стали*) имеют высокую коррозионную стойкость.

Общими способами получения металлов являются:

электрометаллургия, т. е. получение металлов электролизом расплавов (для наиболее активных металлов) или растворов их солей;

пирометаллургия, т. е. восстановлеиие металлов из их руд при высокой температуре (например, получение железа с помощью доменного процесса);

гидрометаллургия, т. е. выделение металлов из растворов их солей более активными металлами (например, получение меди из раствора $CuSO_4$ вытеснением цинком, железом или алюминием).

В природе металлы встречаются иногда в свободном виде, например, самородные ртуть, серебро и золото, а чаще – в виде соединений (металлических руд). Самые активные металлы, конечно, присутствуют в земиой коре только в связанном виде.

Упражнения

16.1. Металлические элементы Sr, Cr, Rb, Mn, Ga, Os, Sn, V, Ti расположите в ряд по возрастанию числа валентных электронов.

16.2. Имеется семь металлов: свинец, медь, ртуть, натрий, золото, серебро, вольфрам. Определите эти металлы по следующим физическим характеристикам: а) очень мягкий (режется ножом); б) желтого цвета; в) имеет матовую поверхность; г) самый тугоплавкий; д) жидкий при комнатной температуре; е) красного цвета; ж) обладает металлическим блеском и высокой электропроводностью.

16.3. Сравните электронные конфигурации атомов марганца и хлора. Объясните их различие и причину нескольких степеней окисления у обоих элементов.

16.4. В водном растворе одновременно находятся катионы: а) Zn^{2+} и Mg^{2+}, б) Mn^{2+} и K^{+}, в) Cu^{2+} и Al^{3+}. Предложите способы их разделения.

16.5. Составьте уравнения термических реакций:

$CuO + C =$	$NH_4NO_3 + C =$
$CuO + H_2 =$	$Ag_2S + O_2 = Ag + ...$
$Cu(NO_3)_2 =$	$Au_2O_3 + CO = Au + ...$
$AgNO_3 + C =$	$Zn + KOH + KNO_3 = $ $= K_2ZnO_2 + NH_3 + ...$

16.6. Известно, что не все металлы вытесняют водород из кислот-неокислителей. Укажите металлы, которые не будут вытеснять водород:

свинец, магний, хром, ртуть, марганец, кадмий, платина, олово, серебро, железо, золото

16.7. Составьте уравнения реакций между Mg, Al, Mn, Fe, Cd и хлороводородной кислотой. Будут ли протекать подобные реакции, если HCl заменить на HBr, HI, $HClO_4$, H_2SO_4(конц.), HNO_3(разб.)?

16.8. Имеются следующие сплавы:

а) алюмель (Ni + Al + Mn + Fe);

б) баббит (Sn + Pb + Cu);

в) бронза (Cu + Sn + Al + Pb + Cr);

г) мельхиор (Cu + Ni + Fe + Mn);

д) нихром (Ni + Cr + Al);

е) хромель (Ni + Cr + Co).

Как определить, какие сплавы полностью перейдут в раствор при обработке разбавленной серной кислотой?

16.9. Установите (устно), 1 моль цинка или 1 моль алюминия вытесняет при одинаковых условиях большой объем водорода из хлороводородной кислоты; 1 моль калия или 1 моль бария – из воды.

16.10. Железная пластинка, опущенная в раствор сульфата меди(II), покрывается слоем меди. Определите, в каких из

6 1945

следующих систем

$Zn + Pb(NO_3)_2 =$	$Co + MnSO_4 =$
$Ag + Hg(NO_3)_2 =$	$Pb + CrCl_3 =$
$Ni + MgCl_2 =$	$Cu + AgNO_3 =$

пластинка металла-реагента окажется покрытой другим металлом из соли.

16.11. Железное изделие покрыто: а) хромом; б) никелем. Поясните процессы электрохимической коррозии в обоих случаях.

16.12. Марганец находится в воде и контактирует с медью. Сохранятся ли оба металла в неизменном виде?

16.13. Составьте уравнения реакций:

$CuCl_2 + Cu = CuCl\downarrow$	$Fe_2(SO_4)_3 + Cu = FeSO_4 + ...$
$CuO + HBr =$	$Ag + HNO_3$(разб.) $=$
$Sn(NO_3)_2 + Al =$	$MnO_2 + HCl$(конц.) $=$
$Cu + Hg(NO_3)_2 =$	$CuCl_2 + KI = CuI\downarrow + ...$

16.14. Укажите реактивы, которыми можно перевести в раствор: а) медь; б) монетный сплав (Cu + Ag + Au); в) цинк; г) латунь (Cu + Zn); д) чугун (Fe + C); е) феррохром (Fe + Cr).

16.15. Составьте уравнения электролиза: а) расплавов LiH, CsCl, $BaBr_2$, $CuCl_2$; б) водных растворов $CuSO_4$, $Ba(OH)_2$, NaF, $FeCl_2$, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $AgNO_3$.

16.16. Составьте уравнения гидролиза солей: сульфат марганца(II), бромид аммония, нитрит калия, ацетат натрия, нитрат железа(III), карбонат цезия, сульфат диаммония-цинка(II), ортофосфат рубидия.

16.17. Проводят следующие реакции в водном растворе:

$Zn + HCl =$	$Zn + H_2O + OH^- =$
$Zn + H_2SO_4$(конц.) $=$	$Zn + H^+ + MnO_4^- =$
$Zn + HNO_3$(разб.) $=$	$Zn + H_2O + MnO_4^- =$
$Zn + HNO_3$(оч. разб.) $=$	$Zn + HCl + KNO_3 =$
$ZnSO_4 + BaS =$	$Zn + H_2O +$
	$+ NH_4Cl$(конц.) $=$

В каких случаях будет наблюдаться выделение газа? Составьте уравнения реакций.

16.18. Как осуществить следующие превращения:

а) $Cu \rightarrow CuO \rightarrow Cu \rightarrow CuSO_4 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow Cu(NO_3)_2 \rightarrow CuS$;

б) $Zn \rightarrow ZnO \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow Zn \rightarrow ZnI_2 \rightarrow$

$\rightarrow K_2[Zn(OH)_4] \rightarrow Zn(NO_3)_2$?

17. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ. НАТРИЙ. КАЛИЙ

Щелочные металлы элементы IA-группы Периодической системы. Электронная формула, характерная степень окисления, металлические свойства. Простые вещества и их восстановительная способность. Взаимодействие с кислородом. Пероксиды и надпероксиды, окислительные свойства.

Оксиды и гидроксиды щелочных металлов, основные свойства. Соли щелочных металлов, их растворимость в воде. Окраска пламени. Бинарные соединения щелочных металлов – нитриды, карбиды, гидриды. Распространение в природе и применение щелочных металлов и их соединений. Франций.

Натрий. Физико-химические свойства. Взаимодействие с водой, кислородом, хлором. Получение натрия в промышленности. Важнейшие соединения натрия хлорид, гидроксид, карбонат. Получение в промышленности и применение.

Калий. Физико-химические свойства. Взаимодействие с водой, кислородом. Получение калия в промышленности. Важнейшие соединениня калия гидроксид, нитрат, карбонат. Получение в промышленности и применение. Калийные удобрения.

Щелочные металлы. Элементы литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs и франций Fr составляют IA-группу Периодической системы. Групповое название этих элементов *щелочные металлы*.

На валентном электронном уровне атомов щелочных металлов содержится по одному электрону (ns^1). В соединениях эти металлы проявляют единственную степень окисления (+I). Электроотрицательность щелочных металлов очень низка, а цезий и франций – самые электроположительные элементы ($\chi = 0,86$). Это обусловливает существование их в виде однозарядных катионов, образующих с большинством известных анионов соответствующие соли или солеобразные бинарные соединения.

По химическим свойствам элементы IA-группы являются типичными металлами; кристаллы их солей и бинарных соединений – ионные, щелочные металлы в свободном виде проявляют высокую восстановительную способность (в том числе и в водном растворе, см. Приложение 4), их оксиды и гидроксиды имеют сильнощелочной характер, получение щелочных металлов возможно только путем электролиза расплава их галогенидов или гидроксидов.

При сгорании на воздухе щелочные металлы образуют различные соединения с увеличивающимся содержанием кислорода от Li к Cs:

литий оксид Li_2O

натрий – пероксид Na_2O_2

калий, рубидий, цезий – надпероксиды KO_2, RbO_2, CsO_2

На холоду у всех элементов IA-группы образуются оксиды M_2O (M = Li – Cs).

Оксиды M_2O являются типичными оснóвными оксидами. При взаимодействии с водой ($M_2O + H_2O = 2MOH$) они образуют оснóвные *гидроксиды* MOH, которые хорошо растворимы в воде, полностью диссоциированы в водном растворе и создают сильнощелочную среду ($MOH = M^+ + OH^-$). Их часто называют *щелочами*.

В узлах ионных кристаллических решеток *пероксидов* щелочных металлов M_2O_2 находятся пероксид-ионы O_2^{2-} (или $^-O—O^-$), а в узлах решеток *надпероксидов* MO_2 – надпероксид-ионы O_2^- (или $O—O^-$). Кроме того, для K, Rb и Cs получены *озониды* MO_3, содержащие озонид-ионы O_3^- (или $O—O—O^-$). Пероксиды, надпероксиды и озониды являются очень сильными окислителями за счет избыточного кислорода, например:

а) $Na_2O_2 + CO = Na_2CO_3$,

$Na_2O_2 + 2H_2SO_4 + 2NaI = I_2\downarrow + 2H_2O + 2Na_2SO_4$;

б) $2KO_2 + S = K_2SO_4$,

$2KO_2 + 2NH_3 = 2KOH + N_2 + 2H_2O$,

в) $4CsO_3 + 2H_2O = 4CsOH + 5O_2\uparrow$,

$2CsO_3 + 4HCl = 2CsCl + Cl_2\uparrow + 2O_2\uparrow + 2H_2O$.

Соли щелочных металлов, за редким исключением (LiF, Li_2CO_3, Li_3PO_4, $CsClO_4$) хорошо растворимы в воде; гидролиз по катиону отсутствует, среда в растворах таких солей, как LiCl, $RbNO_3$ и Cs_2SO_4 – нейтральная. Катионы щелочных металлов окрашивают пламя газовой горелки в различные цвета:

Li^+	Na^+	K^+, Rb^+, Cs^+
темно-красный	желтый	сине-фиолетовый

Соли щелочных металлов используют в пиротехнических составах для фейерверков.

Щелочные металлы образуют много бинарных соединений, самыми известными из которых являются *нитриды* M_3N, *карбиды* (*ацетилениды*) M_2C_2 и *гидриды* MH. Все они энергично разлагаются водой:

$Li_3N + 3H_2O = 3LiOH + NH_3\uparrow$,

$Na_2C_2 + 2H_2O = 2NaOH + C_2H_2\uparrow$,

$KH + H_2O = KOH + H_2\uparrow$.

Натрий и калий широко распространены в природе, а литий, рубидий и цезий - редкие элементы. Литий содержится в нескольких силикатных минералах, а рубидий и цезий – спутники калия в соляных пластах, минералах и в воде минеральных источников. Франций – радиоактивный элемент, его наиболее долгоживущий изотоп ^{223}Fr имеет период полураспада 22 мин, в природе образуется при распаде ядер актиния. Литий и его гидроксид LiOH применяют в щелочных источниках тока.

Натрий. В свободном виде *натрий* – серебристо-белый металл, очень легкий ($d = 0,97$) и мягкий (режется ножом), легкоплавкий ($t_{пл} = 97,8\,°C$). На воздухе поверхность металла покрывается слоем NaOH и теряет блеск Хранят натрий под слоем керосина или бензина.

Очень бурно и с большим *экзо*-эффектом натрий реагирует с водой:

$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow + Q$.

От теплоты реакции кусочки натрия расплавляются в шарики, которые начинают беспорядочно двигаться из-за выделения H_2; реакция сопровождается резкими щелчками вследствие взрывов гремучего газа ($H_2 + O_2$). Раствор окрашивается фенолфталеином в малиновый цвет (щелочная среда).

При нагревании на воздухе и в атмосфере хлора натрий образует пероксид Na_2O_2 и хлорид NaCl. Со ртутью натрий образует жидкий сплав – амальгаму (до 0,2% Na). Натрий в виде пара используют как наполнитель газоразрядных ламп наружного освещения (желтый свет). Пероксид натрия Na_2O_2 применяют для регенерации кислорода в изолирующих дыхательных приборах:

$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2$.

Но наиболее широкое применение имеют соединения натрия – гидроксид NaOH, хлорид NaCl и карбонат Na_2CO_3.

Хлорид натрия NaCl (в быту – *поваренная соль*) представляет собой белые кристаллы с $t_{пл} = 801\,°C$. Одинаково умеренно растворяется в холодной и горячей воде, раствор имеет характерный (соленый) вкус. В лаборатории используется для получения хлороводорода HCl, в промышленности – для получения Na и Cl_2 (электролиз расплава), H_2, Cl_2 и NaOH (электролиз раствора), Na_2CO_3 (аммиачный

способ) и многих других соединений натрия. В природе NaCl содержится в соляных пластах (минерал *галит*), рассолах и морской воде ($\approx 2,7\%$).

Гидроксид натрия NaOH (техническое название – *едкий натр*) – белые кристаллы с $t_{пл} = 322\,°C$; он легко поглощает влагу и углекислый газ из воздуха (образуется $NaHCO_3$). Хорошо растворяется в воде с высоким *экзо*-эффектом; раствор NaOH разъедает стекло (образуется Na_2SiO_3), корродирует поверхность алюминия (образуется $Na[Al(OH)_4]$ и H_2).

Важнейший промышленный способ получения NaOH – электролиз раствора NaCl, при этом одновременно получают H_2 (на инертном катоде) и Cl_2 (на аноде). Но чаще используется амальгамный (ртутный) способ; на ртутном катоде вместо катионов водорода разряжаются катионы натрия, чему способствует образование амальгамы:

$$2NaCl\ (\text{раствор}) \xrightarrow{\text{электролиз}} \underset{\text{амальгама}}{2Na\ (Hg\text{-катод})} + Cl_2\uparrow\ (\text{анод}).$$

Далее амальгаму обрабатывают водой и получают NaOH (освобождающуюся ртуть возвращают в электролизер).

Гидроксид натрия – важнейшее сырье химической промышленности, он используется для получения натриевых солей ($NaNO_3$, $NaNO_2$, Na_2SO_3, NaClO, Na_2SiO_3 и др.), целлюлозы, мыла, красителей, извлечения и очистки олова и цинка, для переработки алюминиевых руд (бокситов).

Карбонат натрия Na_2CO_3 (техническое название – *кальцинированная сода*) и его кристаллогидрат $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (*кристаллическая сода*) – белые кристаллы, хорошо растворимые в воде. Вследствие гидролиза по аниону раствор имеет сильнощелочную среду (мылкий на ощупь).

Для синтеза Na_2CO_3 используют аммиачный способ; в насыщенный раствор NaCl пропускают эквимолярные количества NH_3 и CO_2, т. е. как бы вводят гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3:

$$NaCl + \underbrace{NH_3 + H_2O + CO_2}_{NH_4HCO_3} = NH_4Cl + NaHCO_3\downarrow.$$

Выпадает осадок малорастворимой в этих условиях соли *гидрокарбонат натрия* $NaHCO_3$ (в быту – *питьевая сода*). Его подвергают термическому обезвоживанию (*кальцинирование*)

и получают соду:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Углекислый газ, а также аммиак, выделенный из маточного раствора NH_4Cl по реакции

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3\uparrow,$$

возвращают в производственный цикл.

Карбонат натрия – сырье для синтеза других соединений натрия, нерастворимых в воде карбонатов, производства стекла, мыла и других моющих средств, эмалей, реактив для устранения жесткости воды.

Натрий – шестой по распространенности элемент в земной коре (2,6 масс. %), где он находится только в виде солей. Входит в состав многочисленных минералов, соляных пластов каменной соли (NaCl), живых организмов, содержится в морской воде (до 10,6 г ионов Na^+ в 1 л).

Калий. По внешнему виду и свойствам калий похож на натрий, но более реакционноспособный. Энергично реагирует с водой и вызывает возгорание водорода. На воздухе сгорает, образуя оранжевый надпероксид KO_2. При комнатной температуре реагирует с галогенами, при умеренном нагревании – с водородом, серой. Во влажном воздухе быстро покрывается слоем KOH. Хранят калий под слоем бензина или керосина.

Наибольшее практическое применение находят соединения калия – гидроксид KOH, нитрат KNO_3 и карбонат K_2CO_3.

Гидроксид калия KOH (техническое название – *едкое кали*) – белые кристаллы, расплывающиеся во влажном воздухе и поглощающие углекислый газ (образуется K_2CO_3 и $KHCO_3$). Очень хорошо растворяется в воде с высоким *экзо*-эффектом. Водный раствор – сильнощелочной.

Производят гидроксид калия электролизом раствора KCl (аналогично производству NaOH). Исходный *хлорид калия* KCl получают из природного сырья (минералы *сильвин* KCl и *карналлит* $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$). Используют KOH для синтеза различных солей калия, жидкого мыла, красителей, как электролит в аккумуляторах.

Нитрат калия KNO_3 (минерал *калийная селитра*) – белые кристаллы, очень горькие на вкус, низкоплавкие ($t_{пл} = 339$ °C). Хорошо растворим в воде (гидролиз отсутствует). При нагревании выше температуры плавления разлагается на *нитрит калия* KNO_2 и кислород O_2, проявляет сильные окислительные свойства. Сера и древесный уголь загораются

при контакте с расплавом KNO_3, а смесь C + S – взрывается (сгорание «черного пороха»):

$$2KNO_3 + 3C\text{(уголь)} + S = N_2 + 3CO_2 + K_2S.$$

Нитрат калия используется в производстве стекла и минеральных удобрений.

Карбонат калия K_2CO_3 (техническое название – *поташ*) – белый гигроскопичный порошок. Очень хорошо растворяется в воде, сильно гидролизуется по аниону и создает щелочную среду в растворе. Используется в изготовлении стекла и мыла.

Получение K_2CO_3 основано на реакциях

$$K_2SO_4 + Ca(OH)_2 + 2CO = 2K(HCOO) + CaSO_4,$$

$$2K(HCOO) + O_2 = K_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Сульфат калия из природного сырья (минералы *каинит* $KMg(SO_4)Cl \cdot 3H_2O$ и *шёнит* $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) нагревают с гашеной известью $Ca(OH)_2$, в атмосфере CO (под давлением ≈ 15 атм), получают формиат калия K(HCOO), который прокаливают в токе воздуха.

Калий – жизненно важный элемент для растений и животных. *Калийные удобрения* – это соли калия, как природные, так и продукты их переработки (KCl, K_2SO_4, KNO_3); высоко содержание солей калия в золе растений.

Калий – седьмой по распространенности элемент в земной коре (2.4%). Содержится только в связанном виде в минералах, морской воде (до 0,38 г ионов K^+ в 1 л), растениях и живых организмах (внутри клеток). В организме человека имеется ≈ 175 г калия, суточная потребность достигает ≈ 4 г. Радиоактивный изотоп ^{40}K (примесь к преобладающему стабильному изотопу ^{39}K) распадается очень медленно (период полураспада $1 \cdot 10^9$ лет), он, наряду с изотопами ^{238}U и ^{232}Th, вносит большой вклад в геотермический запас нашей планеты (внутренняя теплота земных недр).

Упражнения

17.1. Изобразите электронные конфигурации атома Rb и иона Rb^+. Нейтральному атому какого элемента отвечает конфигурация иона Rb^+?

17.2. Составьте названия следующих веществ: Li_3PO_4, $RbClO_4$, $CsClO_3$, $NaHSO_4$, Na_2S, K_2O_2, NaO_2, RbO_3.

17.3. Напишите формулы следующих веществ:

надпероксид цезия	гидроортофосфат цезия
гидросульфид лития	ацетиленид лития
нитрид рубидия	гидрокарбонат рубидия

17.4. Составьте уравнения термических реакций:

$Li + O_2 =$	$Na + O_2 =$	$K + O_2 =$
$Rb + Cl_2 =$	$Cs + I_2 =$	$Na + S =$
$K + H_2 =$	$Na + N_2 =$	$KHCO_3 =$

17.5. Как изменяется pH среды при обработке натрия водой и разбавленной бромоводородной кислотой?

17.6. Составьте уравнения реакций в водном растворе:

$Rb_2O + H_2O =$	$CsCl + H_2SO_4$(конц.) = (2 реакции)
$NaOH + SiO_2 =$	$RbOH + CO_2$ = (2 реакции)
$LiCl + K_3PO_4 =$	$LiNO_3 + .. = Li_2CO_3\downarrow + ...$

17.7. Через раствор гидроксида калия пропускают газы: диоксид серы, сероводород, иодоводород, хлор. Составьте уравнения возможных реакций.

17.8. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций:

$K_2O_2 + CO =$	$KO_2 + NO_2 = KNO_3 + O_2$
$K_2O_2 + CO_2 =$	$Na_2O_2 + H_2SO_4 + FeSO_4 =$
$RbO_2 + S =$	$K_2O_2 + H_2SO_4 + KI =$
$CsO_2 + NH_3 =$	$Na + H_2O$(влага) $+ O_2 =$
$KNO_3 + C$(уголь) $=$	$Na_2O_2 + H_2SO_4 = O_2 + ...$
$KNO_3 + S =$	$Al + H_2O + NaOH =$

17.9. Составьте уравнения реакций гидролиза в водном растворе: а) солей Cs_2CO_3, KNO_2, RbF, Li_2S, K_2SO_3; б) бинарных соединений Na_3N, Li_2C_2, RbH.

17.10. Составьте уравнения электролиза: а) расплавов KCl, LiOH, LiH, смеси KF + KCl; б) растворов KCl, Rb_2SO_4, KF, LiOH, смеси NaOH + NaCl.

17.11. Приведите все возможные доводы размещения калия в IA-группе, а аргона – в VIIIA-группе, хотя аргон тяжелее калия.

18. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ IIA-ГРУППЫ. КАЛЬЦИЙ.

Элементы IIA-группы. Общая электронная конфигурация, электроотрицательность элементов, характерная степень окисления. Простые вещества, их восстановительные свойства. Взаимодействие с кислородом, водородом, азотом, галогенами, серой, водой. Распространение в природе и применение.

Оксиды и гидроксиды магния и щелочноземельных металлов. Их осно́вные свойства. Соли этих элементов, термическое разложение, растворимость в воде. Окраска пламени. Амфотерность бериллия, его оксида и гидроксида. Гидролиз солей бериллия и магния.

Кальций. Физико-химические свойства. Сгорание на воздухе. Оксид и гидроксид кальция, гашение извести. Взаимодействие гидроксида кальция с диоксидом углерода в растворе. Соли кальция – карбонат и сульфат. Нахождение в природе и применение.

Жесткость воды. Временная и постоянная жесткость. Способы умягчения воды.

Элементы IIA-группы. В эту группу Периодической системы входят элементы бериллий Be, магний Mg, кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радий Ra. Четыре элемента Ca, Sr, Ba, Ra имеют групповое название *щелочноземельные металлы*.

На валентном уровне элементов IIA-группы два электрона (общая электронная конфигурация ns^2), характерная степень окисления – (+II). Электроотрицательность элементов в этой группе различна; она довольно высока для Be ($\chi = 1{,}47$), что обусловливает его амфотерное поведение, и типично металлическая у остальных элементов.

Все элементы в свободном виде менее реакционноспособны по сравнению со щелочными металлами; химическая активность увеличивается с ростом порядкового номера. Так, бериллий и магний устойчивы по отношению к воде, тогда как щелочноземельные металлы реагируют с ней, образуя соответствующие *гидроксиды*:

$$M + 2H_2O = M(OH)_2 + H_2\uparrow \quad (M = Ca - Ra).$$

Наблюдается увеличение восстановительных свойств от Be к Ra.

Все металлы обладают большим сродством к неметаллам; с кислородом они образуют *оксиды* MO (M = Be – Ra), с водородом – *гидриды* MH_2, с азотом – *нитриды* M_3N_2, с галогенами – *галогениды*, например хлориды MCl_2, с углеродом – *карбиды* (ацетилениды) MC_2, с серой – *сульфиды* MS и т. д.

Оксиды MO и гидроксиды $M(OH)_2$ элементов IIA-группы (кроме бериллия) проявляют осно́вные свойства; растворимость в воде гидроксидов $Sr(OH)_2$ и $Ba(OH)_2$ достаточно велика и их относят к щелочам.

Соли (карбонаты MCO_3, сульфиты MSO_3, сульфаты MSO_4 и др.) легче и при более низких температурах, чем соли щелочных металлов, разлагаются на соответствующие оксиды; сравните, например, температуры разложения

карбонатов:

Карбонат	Na_2CO_3	K_2CO_3	$MgCO_3$	$CaCO_3$
$t_{разл}$, °C	1000	1200	500	900

Растворимость в воде солей элементов IIA-группы различна: хорошо растворимые соли – хлориды, бромиды, иодиды, сульфиды (Ca–Ra), нитраты, нитриты (Mg–Ra), малорастворимые и практически нерастворимые соли – фториды (Mg–Ra), сульфаты (Ca–Ra), ортофосфаты, карбонаты, силикаты.

Растворимые в воде соли щелочноземельных металлов гидролизу по катиону не подвергаются. Катионы этих металлов окрашивают пламя газовой горелки в различные цвета:

Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
темно-оранжевый	темно-красный	светло-зеленый

поэтому хлориды MCl_2, нитраты $M(NO_3)_2$ и др. используют в пиротехнических составах для фейерверков.

Растворимые в воде соли магния в небольшой степени подвергаются гидролизу по катиону:

$$MgCl_2 = Mg^{2+} + 2Cl^-,$$

$$Mg^{2+} + H_2O \rightleftarrows MgOH^+ + H^+.$$

Гидролиз солей бериллия протекает в такой высокой степени, что нередко образуется осадок малорастворимых осно́вных солей, например:

$$Be(NO_3)_2 + H_2O = Be(NO_3)OH\downarrow + HNO_3,$$

поэтому для удержания катионов Be^{2+} в растворе приходится добавлять соответствующую сильную кислоту (в данном примере – азотную).

Оксид и гидроксид бериллия типично амфотерные соединения:

а) $BeO + 2HCl = BeCl_2 + H_2O,$

$$BeO + 2NaOH \xrightarrow{250\ ^\circ C} Na_2BeO_2 + H_2O;$$

б) $Be(OH)_2 + H_2SO_4 = BeSO_4 + 2H_2O,$

$$Be(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Be(OH)_4].$$

Для осаждения $Be(OH)_2$ никогда не применяют щелочь,

а используют слабое основание – гидрат аммиака:

$$Be^{2+} + 2(NH_3 \cdot H_2O) = Be(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+.$$

Химические свойства бериллия сильно напоминают свойства алюминия: бериллий переводится в раствор и кислотами, и щелочами (амфотерность бериллия):

$$Be + 2H^+ = Be^{2+} + H_2\uparrow,$$

$$Be + 2OH^- + 2H_2O = [Be(OH)_4]^{2-} + H_2\uparrow.$$

Магний и кальций – весьма распространенные элементы на Земле, а остальные элементы – более редкие. Радий – радиоактивный элемент, самый долгоживущий изотоп радия ^{226}Ra имеет период полураспада 1600 лет; он всегда присутствует в рудах урана. По свойствам радий похож на барий, например, соосаждается из водного раствора в виде сульфата $RaSO_4$ на практически нерастворимом сульфате бария $BaSO_4$.

Магний как легкий и коррозионно-стойкий металл используется в конструкционных сплавах для авиа- и автомобилестроения. В промышленности магний получают электролизом расплава $MgCl_2$ или водного раствора $MgSO_4$; стронций и барий – прокаливанием SrO и BaO с алюминием. Очень опасен для человека радиоактивный изотоп ^{90}Sr (период полураспада 28 ч), он замещает в организме кальций и накапливается в костных тканях.

Кальций. В свободном виде *кальций* – серебристо-белый металл, во влажном воздухе покрывается слоем гидроксида с примесью карбоната. При нагревании на воздухе сгорает, образуя смесь CaO и Ca_3N_2. Интенсивно реагирует с водой:

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2\downarrow + H_2\uparrow.$$

Образующийся прозрачный раствор гидроксида кальция (*известковая вода*) быстро мутнеет из-за выпадения осадка гидроксида (суспензию называют *известковое молоко*).

Оксид кальция CaO (техническое название – *негашеная известь*) – белый тугоплавкий порошок. Реагирует с водой с высоким *экзо*-эффектом (*гашение извести*): $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$. Важнейшее промышленное сырье, производится в промышленности *обжигом* (прокаливанием на воздухе) известняка.

Гидроксид кальция $Ca(OH)_2$ (*гашеная известь*) – белый порошок, малорастворимый в воде (0,16 г/100 г H_2O). Водный раствор – сильнощелочной (в насыщенном растворе pH = 12).

При пропускании углекислого газа в известковую воду вначале появляется осадок карбоната:

$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O,$

который затем полностью исчезает, поскольку кислая соль – гидрокарбонат кальция $Ca(HCO_3)_2$ хорошо растворим в воде:

$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca^{2+} + 2HCO_3^-.$

Гашеная известь используется для приготовления так называемых известковых строительных растворов – тестообразных смесей (песок + гашеная известь + вода), служащих связующим материалом для каменной и кирпичной кладки, отделки (оштукатуривания) стен и других строительных целей. Отвердевание («схватывание») таких растворов обусловлено поглощением углекислого газа из воздуха.

Карбонат кальция $CaCO_3$ – распространенное природное вещество, главная составная часть осадочной горной породы – *известняка* (и его разновидностей – *мел, мрамор, известковый туф, мергель*), чистый $CaCO_3$ в природе – это минерал *кальцит*.

Карбонат кальция – белое вещество, очень мало растворимое в воде ($\approx 0,0007$ г/100 г H_2O). При прокаливании разлагается ($CaCO_3 = CaO + CO_2$). В промышленности применяется для производства негашеной извести, стекла, известковых удобрений, в частности *известковой селитры* $Ca(NO_3)_2$. Порошок природного мела употребляется в побелке стен и потолков, искусственно полученный (осажденный) мел – в изготовлении зубных порошков и паст.

Сульфат кальция $CaSO_4$ – белый кристаллический порошок, малорастворимый в воде (0,2 г/100 г воды), растворимость его уменьшается при нагревании.

Природный $CaSO_4$ встречается в природе в виде очень распространенного минерала – *гипса* $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. При 130 °C гипс теряет часть воды и переходит в *жженый* (*штукатурный*) *гипс* $2CaSO_4 \cdot H_2O$ (в технике неверно называется алебастром). Приготовленный из него строительный раствор «схватывается» быстрее, чем строительный раствор на основе $Ca(OH)_2$. Затвердевание обеспечивается связыванием воды, образованием гипса в виде каменной массы. Используется жженый гипс для изготовления гипсовых слепков, архитектурно-декоративных форм и изделий, перегородочных плит и панелей, каменных полов.

Кальций – пятый по распространенности элемент в зем-

ной коре. Содержится в почвах, живых организмах и природных водах (в морской воде на 1 л приходится 0,4 г ионов Ca^{2+}). Входит в состав многих горных пород и минералов. Создает жесткость пресной воды. Кальций – жизненно важный элемент для животных и растений. В организме человека содержится $\approx 2\%$ Ca (по массе), в основном в костных тканях, зубах и в крови (обеспечивает ее свертываемость).

Жесткость воды. Природная вода, проходя через известковые горные породы и почвы, обогащается солями кальция и магния и становится *жесткой*. В жесткой воде при стирке белья увеличивается расход мыла, а ткань, впитывая соли, становится желтой и быстро ветшает. Нерастворимые соли кальция и магния осаждаются на внутренних стенках паровых котлов и трубопроводов. В жесткой воде хуже и дольше варятся овощи.

Различают временную и постоянную жесткость воды. *Временная жесткость* вызвана присутствием в воде гидрокарбонатов $M(HCO_3)_2$ ($M = Ca$, Mg). Такая жесткость устраняется кипячением воды:

$$M(HCO_3)_2 = MCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow.$$

Постоянная жесткость обусловлена другими солями кальция и магния (сульфаты, хлориды, нитраты, дигидроортофосфаты и др.). Такая жесткость не устраняется кипячением воды.

Для *умягчения воды* из нее необходимо удалить все соли кальция и магния, как $M(HCO_3)_2$, так и MSO_4, MCl_2 и др. Это достигается обработкой природной воды различными осадителями:

а) $Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$,

$Mg(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = CaMg(CO_3)_2\downarrow + 2H_2O$;

б) $MgSO_4 + Na_2CO_3 = MgCO_3\downarrow + Na_2SO_4$,

$3CaCl_2 + 2Na_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaCl$.

Отметим, что один из указанных выше осадков, а именно, карбонат магния-кальция $CaMg(CO_3)_2$, отвечает по составу природному веществу – минералу *доломиту*, так же широко распространенному, как и кальцит. Он является важнейшим природным источником магния наравне с карналлитом $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$.

В химической лаборатории и в промышленности используется полностью обессоленная вода (для питья непригодна). Для этого природную воду подвергают перегонке (дистил-

ляции). Такая *дистиллированная вода* является *мягкой*, подобно дождевой воде.

Упражнения

18.1. Атом какого элемента IIA-группы легче переходит в состояние M^{2+}? Ответ поясните.

18.2. Почему для атомов натрия и магния первый электрон отрывается легче от атома Na, а для ионов Na^+ и Mg^+ второй электрон отрывается легче от иона Mg^+? Дайте мотивированный ответ.

18.3. Составьте названия следующих веществ: MgC_2, Be_2SiO_4, $Ba[Be(OH)_4]$, $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, SrO_2, $Ba(O_2)_2$, $Mg(ClO_4)_2$.

18.4. Составьте формулы следующих веществ:

хлорат кальция	ортофосфат магния
ацетиленид магния	гидросульфат стронция
нитрид бария	дигидроортофосфат бария

18.5. Составьте уравнения термических реакций:

$Mg + H_2O =$	$Mg + N_2 =$	$MgCO_3 =$
$Mg + SiO_2 =$	$Mg + O_2 =$	$Mg(NO_3)_2 =$

18.6. Магний не реагирует с холодной водой, но окисляет кипящую воду. Почему?

18.7. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций:

$Mg + H_2SO_4$(разб.) $=$	$Mg + NH_4Cl$(конц.) $=$
$Mg + HNO_3$(конц.) $=$	$Ba + H_2O =$
$Mg + HNO_3$(разб.) $= N_2O\uparrow + \ldots$	$Mg + H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 =$

18.8 Подтвердите оснóвные свойства MgO и $Mg(OH)_2$ составлением уравнений соответствующих реакций.

18.9. Составьте уравнения реакций в водном растворе:

$BaO_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + \ldots$	$Ca(OH)_2 + K_2CO_3 =$
$CaC_2 + H_2O =$	$Ca(O_2)_2 + HCl =$
$CaO + H_2O + CO_2 =$ $=$ (2 реакции)	$Mg_3N_2 + H_2O =$

18.10. Почему NaOH называют щелочью, а $Mg(OH)_2$ нет?

18.11. Известно, что гидроксид магния переводится в раствор обработкой концентрированным раствором хлорида аммония. Напишите уравнение реакции.

18.12. Предложите способы разделения катионов: а) Be^{2+} и Mg^{2+}; б) Mg^{2+} и Ba^{2+}.

18.13. Составьте уравнения электролиза: а) расплавов $CaCl_2$,

$MgCl_2$; б) растворов $Ca(NO_3)_2$, $MgSO_4$, $CaCl_2$; в) раствора $BaCl_2$ на ртутном катоде.

18.14. Проводится электролиз расплава смеси хлоридов натрия, магния и кальция. Укажите последовательность разрядки катионов на инертном катоде, руководствуясь электроотрицательностью элементов.

18.15. Имеется природный фторид кальция – минерал флюорит. Как из него получить: а) фтороводород; б) фтор; в) оксид кальция; г) гидроксид кальция; д) нитрат кальция? Предложите уравнения возможных реакций и укажите условия их осуществления.

18.16. Имеются мел и поваренная соль. Предложите возможные способы синтеза хлорной извести (выбор процессов и реактивов не ограничен).

18.17. Через баритовую воду (раствор гидроксида бария) пропускают газы: а) диоксид углерода; б) сероводород; в) хлороводород; г) хлор. Составьте уравнения реакций и назовите продукты.

18.18. Для получения кальция прокаливают кальцит с алюминием. Составьте уравнение реакции. Предложите способ разделения продуктов.

18.19. Объясните, почему при пропускании углекислого газа через раствор бромида кальция осадок не выпадает, а через раствор гидроксида кальция – выпадает.

18.20. Как устранить постоянную жесткость воды, если она обусловлена наличием солей: а) $Ca(NO_3)_2 + MgCl_2$; б) $Ca(H_2PO_4)_2 + Mg(NO_3)_2$? Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций.

19. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ IIIA-ГРУППЫ. АЛЮМИНИЙ

Элементы IIIA-группы. Общая электронная конфигурация, электроотрицательность, степени окисления. Изменение химических свойств оксидов и гидроксидов элементов при увеличении порядкового номера. Бор как неметалл. Оксид и гидроксид бора. Бура. Распространение в природе.

Алюминий. Простое вещество. Физико-химические свойства, амфотерность. Взаимодействие с кислородом, серой, азотом, углеродом, водой в нейтральной и щелочной среде, азотной кислотой. Алюминий как сильный восстановитель. Алюминотермия. Получение алюминия в промышленности.

Оксид и гидроксид алюминия. Их амфотерность. Соли алюминия, их гидролиз и растворимость в воде. Распространение в природе алюминия и его соединений. Применение.

Элементы IIIA-группы. В эту группу Периодической системы входят элементы бор B, алюминий Al, галлий Ga, индий In, таллий Tl. Они имеют одинаковую электронную конфигурацию внешнего уровня атомов (ns^2np^1), откуда вытекает характерная степень окисления (+III); электроотрицательность элементов невысока (от 2,01 для B до 1,44 для Tl).

Металлический характер элементов возрастает от B к Tl; по химическим свойствам бор – неметалл, алюминий, галлий

и индий – амфотерные элементы (с усилением оснóвных свойств от Al к In), таллий – металл, причем для него более устойчивой и распространенной является степень окисления (+I), например в соединениях Tl_2O, TlOH, Tl_2CO_3 и TlCl.

Химия бора во многом напоминает химию кремния; они близки по электроотрицательности, их гидроксиды являются слабыми кислотами, оксиды имеют высокие температуры плавления и очень устойчивы. Кислотным оксиду B_2O_3 и гидроксиду $B(OH)_3$ соответствуют различные по составу соли – *бораты*:

$$B_2O_3 + 2NaOH \xrightarrow{450\,^\circ C} \underset{\text{метаборат натрия}}{2NaBO_2} + H_2O,$$

$$4B(OH)_3 + 2NaOH(\text{разб.}) = \underset{\text{тетраборат натрия}}{Na_2B_4O_7} + 7H_2O$$

Образующийся в растворе $Na_2B_4O_7$ можно выделить в виде кристаллогидрата $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, он представляет собой самый распространенный минерал бора – *буру*. При подкислении раствора буры получают осадок гидроксида бора:

$$Na_2B_4O_7 + 5H_2O + H_2SO_4 = 4B(OH)_3\downarrow + Na_2SO_4.$$

Бура – сырье для синтеза всех других соединений бора, ее применяют при пайке металлов и приготовлении глазурей, эмалей и специального термостойкого стекла для химической посуды. Бор добавляют в сталь для повышения ее механической прочности и коррозионной стойкости.

Алюминий широко распространен в природе, остальные элементы этой группы – редкие. Галлий – спутник алюминия, индий и таллий находятся в полиметаллических рудах. Все соединения таллия очень ядовиты.

Алюминий. В свободном виде алюминий – серебристо-белый, блестящий, легкий металл. На воздухе покрывается матовой оксидной пленкой, весьма устойчивой и защищающей алюминий от коррозии. Оксидная пленка разрушается кислотами и щелочами:

$$2Al + 6H^+ = 2Al^{3+} + 3H_2\uparrow,$$

$$2Al + 2OH^- + 6H_2O = 2[Al(OH)_4]^- + 3H_2\uparrow$$

(во второй реакции окислителем является вода, а щелочь – средой). Амальгамированный алюминий реагирует и с

чистой водой:

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow.$$

В этих реакциях алюминий выступает в качестве сильного восстановителя (см. Приложение 4).

Алюминий активно реагирует при нагревании со многими неметаллами: с кислородом (сгорание на воздухе), серой (продукт – *сульфид* Al_2S_3), азотом (дает *нитрид* AlN), и углеродом (образуется *карбид* Al_4C_3). Порошкообразный алюминий легко реагирует с хлором и иодом (в присутствии капли воды), переходят *галогениды* $AlCl_3$ и AlI_3. На воздухе при поджигании алюминий восстанавливает многие металлы из их оксидов (*алюминотермия*):

$$2Al + Cr_2O_3 = Al_2O_3 + 2Cr,$$

$$10Al + 3V_2O_5 = 5Al_2O_3 + 6V.$$

В концентрированной азотной кислоте алюминий пассивируется, но реагирует с разбавленной азотной кислотой (образуются N_2O и NH_4^+). При кипячении алюминия с нитратом калия в сильнощелочной среде происходит восстановление ионов NO_3^- до NH_3 за счет промежуточно выделяющегося атомарного водорода и образования устойчивого комплекса $[Al(OH)_4]^-$ – тетрагидроксоалюминат (III)-иона:

$$8Al + 18H_2O + 5KOH + 3KNO_3 = 8K[Al(OH)_4] + 3NH_3\uparrow.$$

Промышленный способ получения алюминия – электролиз расплава смеси глинозема Al_2O_3 с *криолитом* $Na_3[AlF_6]$ при 950 °C; оксид алюминия диссоциирует на ионы Al^{3+} и O^{2-}; на аноде выделяется O_2, на катоде – Al. Криолит в процессе электролиза не расходуется и является инертным электролитом.

Оксид алюминия Al_2O_3 (минерал *корунд*, техническое название *глинозем*) – главная составная часть бокситных руд. Представляет собой белый порошок или очень твердые белые кристаллы, тугоплавкий ($t_{пл} = 2055$ °C). После длительного прокаливания очень медленно реагирует с кислотами и щелочами в водном растворе, но легко реагирует со щелочами в расплаве:

а) $Al_2O_3 + 6HCl(\text{конц., гор.}) = 2AlCl_3 + 3H_2O;$

б) $Al_2O_3 + 2NaOH(\text{конц., гор.}) + 3H_2O = 2Na[Al(OH)_4],$

$$Al_2O_3 + NaOH \xrightarrow{1000\,°C} 2NaAlO_2.$$

В этих реакциях Al_2O_3 проявляет амфотерные свойства; реакции (б) используют для извлечения оксида алюминия из бокситов. Помимо сырья для производства алюминия, Al_2O_3 в виде порошка служит абразивным материалом, а в виде кристаллов применяется для изготовления лазеров и синтетических драгоценных камней (рубины, сапфиры и др.), окрашенных примесями оксидов других металлов – Cr_2O_3 (красный цвет), Ti_2O_3 и Fe_2O_3 (голубой цвет) и т. д.

Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ – белый рыхлый порошок, при 200 С разлагается, теряя H_2O, и образует *метагидроксид* $AlO(OH)$, при прокаливании полностью обезвоживается до Al_2O_3.

Гидроксид алюминия амфотерен:

$$Al^{3+} \underset{\text{кислота}}{\overset{\text{основание}}{\rightleftarrows}} Al(OH)_3\downarrow \underset{\text{кислота}}{\overset{\text{основание}}{\rightleftarrows}} [Al(OH)_4]^-.$$

Для получения осадка $Al(OH)_3$ щелочь обычно не используют из-за легкости перехода осадка в раствор, а действуют на соли алюминия гидратом аммиака; при комнатной температуре образуется $Al(OH)_3$, а при кипячении $AlO(OH)$:

$$AlCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O) = Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl,$$

$$AlCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O) = AlO(OH)\downarrow + 3NH_4Cl + H_2O.$$

Соли алюминия и сильных кислот хорошо растворимы в воде и подвергаются в значительной степени гидролизу по катиону, создавая сильнокислотную среду (в которой растворяются такие металлы, как магний и цинк):

а) $AlCl_3 = Al^{3+} + 3Cl^-,$

$Al^{3+} + H_2O \rightleftarrows AlOH^{2+} + H^+ \quad (pH \ll 7);$

б) $Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2\uparrow.$

Нерастворимы в воде фторид AlF_3 и ортофосфат $AlPO_4$, а соли очень слабых кислот H_2S и H_2CO_3 вообще не образуются осаждением из водного раствора, вместо них (вследствие полного гидролиза) выпадает в осадок гидроксид:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 3Na_2S = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 3Na_2SO_4,$$

$$2AlCl_3 + 3H_2O + 3Na_2CO_3 = 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl.$$

Известны двойные соли алюминия – *квасцы* состава $M^IAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ($M^I = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, NH_4^+$), самые распространенные из них *алюмокалиевые квасцы* $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Квасцы в водном растворе диссоции-

руют:

$KAl(SO_4)_2 = K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-}$.

Среда в растворах квасцов – кислотная из-за гидролиза по катиону Al^{3+}.

Алюминий – третий по распространенности элемент на Земле (7,5% по массе). Находится он в связанном виде, в основном Al_2O_3 в смеси с силикатами (горные породы – граниты, базальты, гнейсы, порфиры, сланцы), в форме различных глин (белая глина называется *каолин*), бокситов и глинозема.

Алюминий – важнейший конструкционный материал, основа легких коррозионно-стойких сплавов (с магнием – *дюралюмин*, или *дюраль*, с медью – алюминиевая бронза, из которой чеканят мелкую разменную монету). Чистый алюминий в больших количествах идет на изготовление посуды и электрических проводов.

Упражнения

19.1. Составьте электроиную конфигурацию атома алюмииия, укажите число валентных электроиов. Определите тип гибридизации и геометрическую форму молекулы $AlCl_3$.

19.2. Объясиите, почему атом B^{III} присоединяет максимально четыре иоиа F^- ($[BF_4]^-$, sp^3-гибридизация), а атом Al^{III} – шесть ионов F^- ($[AlF_6]^{3-}$, sp^3d^2-гибридизация).

19.3. Назовите следующие вещества: AlF_3, Al_2S_3, $K[Al(OH)_4]$, $(MgAl_2)O_4$, $Na_3[AlF_6]$, $Al(BrO_3)_3$, $AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

19.4. Напишите формулы следующих производных алюмииия:

карбид	дигидроксид-хлорид
бромид	оксид-бромид
селеиид	гидроксид-сульфат

19.5. К раствору питрата алюминия добавлеиы: а) гидроксид иатрия в избытке; б) гидроксид калия в недостатке; в) гидрат аммиака при комнатной температуре; г) гидрат аммиака при кипячении. В каких случаях выпадет осадок и какого состава? Ответ подтвердите молекуляриыми и иоиными уравиеииями реакций.

19.6. Составьте уравнения обменных реакций в водном растворе:

$AlCl_3 + Na_3PO_4 =$	$AlF_3 + 3NaF$(конц.) $=$
$Al(NO_3)_3 + NaF$(разб.) $=$	$AlN + HCl =$
$Al(NO_3)_3 + NaF$(коиц.) $=$	$AlN + H_2O + NaOH$(конц.) $=$
$AlCl(OH)_2 + HCl =$	$Al_2(SO_4)_3$(гор.) $+ Ca(HCO_3)_2 = CaSO_4\downarrow + ...$
$AlCl(OH)_2 + NaOH$(коиц.) $=$	$AlCl_3 + H_2O + K_2S =$
$Al(OH)_3 + NH_4Cl$(конц.) $=$	$Al_2(SO_4)_3 + H_2O + K_2CO_3 =$

19.7. Объясните, какое свойство гидроксида алюминия подтверждают следующие реакции:

$KAl(SO_4)_2 + KOH$ (разб.) =	$Na[Al(OH)_4] +$ + $NaOH$ (недостаток) =
$KAl(SO_4)_2 + KOH$ (конц.) =	$Na[Al(OH)_4] +$ + $NaOH$ (избыток) =
$Al(OH)_3 + NaOH$ (конц.) =	$Na[Al(OH)_4] +$ + HCl (недостаток) =
$Al(OH)_3 + HNO_3 =$	$Na[Al(OH)_4] + HCl$ (избыток) =
$AlO(OH) + Ba(OH)_2$ (конц.) =	$Na[Al(OH)_4] + CO_2 =$
$AlO(OH) + H_2SO_4 =$	$Na[Al(OH)_4] + H_2S =$

19.8. К осадку гидроксида алюминия добавляют концентрированный раствор гидроксида натрия (наблюдают переход осадка в раствор), а затем пропускают через раствор диоксид серы (наблюдают выпадение осадка). Составьте уравнения реакций.

19.9. Составьте уравнения термических реакций:

$Al_4C_3 + H_2 = Al + CH_4$	$Al(NO_3)_3 =$
$Al_4C_3 + O_2 = Al_2O_3 + ...$	$Al_2O_3 + KOH =$
$AlN + Cl_2 = N_2 + ...$	$Al_2O_3 + Na_2CO_3 =$
$AlN + O_2 = N_2 + ...$	$Al_2S_3 + O_2 =$
$Na[Al(OH)_4] =$	$Al_2O_3 + NaHSO_4 = Al_2(SO_4)_3 + ...$

19.10. Почему алюминий не реагирует с концентрированной азотной кислотой? Ответ обоснуйте.

19.11. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций в водном растворе:

$Al + HNO_3$ (разб.) = $N_2O + ...$	$AlH_3 + H_2SO_4$ (конц.) =
$Al + HNO_3$ (оч. разб.) = = $NH_4NO_3 + ...$	$Al_2S_3 + HNO_3$ (конц.) =
$Al + H_2SO_4$ (разб.) =	$Al_4C_3 + HCl$ (разб.) =
$Al + H_2SO_4$ (конц.) =	$Al + Na_3PO_4$ (конц.) =
$Al + NaOH + H_2O + NaNO_3 =$	$Al + Na_2CO_3$ (конц.) =
$Al + H_2SO_4 + KMnO_4 =$	$AlCl_3$ (конц.) + $H_2O + Zn =$

19.12. К 0,2 л 0,2М раствора сульфата алюминия добавляют 0,5 л 0,2М раствора сульфата калия, смесь упаривают и охлаждают. Какое вещество выпало в осадок? Приведите его химическое и тривиальное название.

19.13. Составьте уравнения термических реакций с участием

алюминия:

$Al + KOH \cdot H_2O =$	$Al + (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 =$
$Al + KClO_3 =$	$Al + Mn_2O_3 =$
$Al + Na_2O_2 =$	$Al + WO_3 =$

19.14. Составьте уравнения гидролиза: а) солей $Al(NO_3)_3$, $KAl(SO_4)_2$; б) бинарных соединений Al_2S_3, Al_4C_3, AlN, BCl_3, $Al(CN)_3$.

19.15. Проводят электролиз смеси гидрида калия, хлорида магния, фторида алюминия. Составьте уравнения пар полуреакций на катоде и аноде до полного расходования смеси.

19.16. Как осуществить следующие превращения:

а) $Al(NO_3)_3 \rightarrow K[Al(OH)_4] \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow$

$\rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow Al$;

б) $Al \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow NaAlO_2 \rightarrow AlCl_3 \rightarrow Al \rightarrow$

$\rightarrow Na[Al(OH)_4] \rightarrow NaAlO_2$.

Назовите все вещества, данные в этих схемах.

20. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ Б-ГРУПП. ЖЕЛЕЗО

Элементы Б-групп (побочных подгрупп) Периодической системы (*df*-элементы). Особенности электронного строения атомов, общая электронная конфигурация. Валентные электроны и степени окисления. Высшие степени окисления элементов IIБ–VIIБ-групп, особенности у элементов IБ- и VIIIБ-групп.

Изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений элементов Б-групп при возрастании степени окисления элемента (на примерах марганца и хрома).

Простые вещества, их свойства. Взаимодействие металлов Б-групп с галогенами, серой, кислотами. Благородные металлы. Общие способы получения металлов Б-групп.

Железо. Строение атома и характерные степени окисления. Простое вещество, физико-химические свойства. Положение железа в ряду напряжений. Взаимодействие с кислородом, хлором, серой, кислотами. Ржавление железа во влажном воздухе и в воде. Сплавы железа. Чугун и сталь, их применение.

Черная металлургия. Промышленное производство железа. Выплавка чугуна, доменный процесс. Передел чугуна в сталь. Применение чугуна и стали.

Соединения железа(II). Оксид, гидроксид; их получение и свойства. Соли железа(II), их гидролиз. Соединения железа(III). Оксид, гидроксид, их амфотерные свойства. Гидролиз солей железа(III). Окислительно-восстановительные свойства соединений железа(II) и железа(III). Соединения железа(VI), их окислительные свойства.

Качественные реакции на катионы железа(II) и железа(III).

Распространение железа в природе. Важнейшие руды железа. Роль железа в живых организмах.

Элементы Б-групп. Элементов Б-групп Периодической системы (в длиннопериодном варианте), или побочных подгрупп (в короткопериодном варианте), известно на сегодняшний день 66. Это *d*-элементы 4-го периода (от Sc до Zn) и 5-го периода (от Y до Cd), *d*- и *f*-элементы 6-го периода (от La до Hg) и незаконченного 7-го периода (от Ac до элемента 110). По электроотрицательности все элементы Б-групп относят к металлам.

Характерная особенность атомов этих элементов – заполнение внутреннего $(n-1)d$- или $(n-2)f$-подуровня, происходящее после заполнения *ns*-подуровня (у *s*-элементов IA и IIA-групп) и до заполнения *np*-подуровня (у *p*-элементов IIIA–VIIIA-групп). Поэтому элементы Б-групп часто называют *переходными элементами* (расположены в длиннопериодном варианте Периодической системы между *s*-элементами слева и *p*-элементами справа).

Общая электронная конфигурация *df*-элементов $(n-2)f^{0-14}(n-1)d^{0-10}\ ns^{0-2}$. Приведем электронные конфигурации наиболее известных *df*-элементов:

4-й период

$_{24}Cr = [Ar]\,3d^5 4s^1$

$_{25}Mn = [Ar]\,3d^5 4s^2$

$_{26}Fe = [Ar]\,3d^6 4s^2$

$_{29}Cu = [Ar]\,3d^{10} 4s^1$

$_{30}Zn = [Ar,\ 3d^{10}]\,4s^2$

5-й период

$_{46}Pd = [Kr]\,4d^{10} 5s^0$

$_{47}Ag = [Kr]\,4d^{10} 5s^1$

$_{48}Cd = [Kr,\ 4d^{10}]\,5s^2$

6-й период

$_{57}La = [Xe]\,5d^1 6s^2$

$_{58}Ce = [Xe]\,4f^1 5d^1 6s^2$, или $4f^2 6s^2$

$_{74}W = [Xe,\ 4f^{14}]\,5d^4 6s^2$

$_{78}Pt = [Xe,\ 4f^{14}]\,5d^9 6s^1$

$_{79}Au = [Xe,\ 4f^{14}]\,5d^{10} 6s^1$

$_{80}Hg = [Xe,\ 4f^{14} 5d^{10}]\,6s^2$

7-й период

$_{90}Th = [Rn]\,6d^2 7s^2$

$_{92}U = [Rn]\,5f^3 6d^1 7s^2$

Валентные электроны находятся на двух-трех атомных подуровнях, что предполагает наличие нескольких степеней окисления и разнообразие химических свойств *df*-элементов.

Рассмотрим, например, шкалу характерных степеней окисления *марганца* Mn (рис. 19). Марганец в степени окисления (+II) образует основные оксид MnO и гидроксид $Mn(OH)_2$, под действием кислот они переходят в раствор в виде солей Mn^{II}. Щелочи не действуют на MnO и $Mn(OH)_2$.

Марганец в степени окисления (+III) начинает проя-

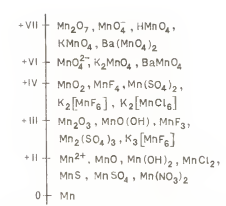


Рис. 19. Шкала степеней окисления марганца

лять амфотерные свойства, хотя основный характер преобладает у оксида Mn_2O_3 и $MnO(OH)$. Но появление атома Mn^{III} не только в виде катиона Mn^{3+} в солях MnF_3 и $Mn_2(SO_4)_3$, но и в составе комплексного аниона $[MnF_6]^{3-}$ (и некоторых других) подтверждает его амфотерность.

Для марганца (IV) основные и кислотные свойства характерны в равной степени; помимо очень устойчивого оксида MnO_2 (на него не действуют вода, кислоты и щелочи), Mn^{IV} образует соединения, в которых он находится либо в катионной части – MnF_4 и $Mn(SO_4)_2$, либо в анионной – $[MnF_6]^{2-}$ и $[MnCl_6]^{2-}$, что подтверждает его амфотерность.

В высоких степенях окисления (+VI) и (+VII) марганец уже находится только в анионах солей, а именно $Mn^{VI}O_4^{2-}$ и $Mn^{VII}O_4^-$. Оксид и гидроксид марганца(VII) – Mn_2O_7 и $HMnO_4$ являются кислотными.

Анализ изменения кислотно-основных свойств соединений марганца показывает, что **с повышением степени окисления основные свойства элемента уменьшаются, а кислотные свойства возрастают.** В высоких степенях окисления кислотные свойства ярко выражены, а атом элемента служит кислотообразователем.

Другой пример, подтверждающий сказанное выше, это химические свойства хрома. Из шкалы характерных степеней окисления хрома (рис. 20) очевидно, что Cr^{II} обладает основными свойствами, Cr^{III} – типично амфотерными (подобен алюминию), а Cr^{VI} – кислотными.

Окислительно-восстановительные свойства также характерны для *df*-элементов с несколькими степенями окисления. **В низких степенях окисления характерны восстановительные свойства**, например, для соединений марганца(II):

$2Mn(NO_3)_2 + 6HNO_3 + 5PbO_2 =$
$= 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O,$

$4Mn(OH)_2 + O_2 = 4MnO(OH)\downarrow + 2H_2O,$

$Mn(OH)_2 + H_2O_2(конц.) = MnO_2\downarrow + 2H_2O,$

а **в высоких степенях окисления – окислительные свойства,** например, для соединений марганца(VII):

$2KMnO_4 + 8H_2SO_4 + 10KI =$
$= 2MnSO_4 + 5I_2\downarrow + 8H_2O + 6K_2SO_4,$
$2KMnO_4 + 2H_2O + 3MnSO_4 =$
$= 5MnO_2\downarrow + 2H_2SO_4 + K_2SO_4,$

$2KMnO_4 + 3H_2S = 2MnO_2\downarrow + 3S\downarrow + 2H_2O + 2KOH,$

$2KMnO_4 + 2KOH(конц.) + K_2SO_3 =$
$= 2K_2MnO_4 + H_2O + K_2SO_4.$

В промежуточных степенях окисления соединения играют роль и окислителей, и восстановителей, что характерно, например, для соединений хрома(III):

$Cr_2(SO_4)_3 + 2H^0(Zn, разб.\ H_2SO_4) = 2CrSO_4 + H_2SO_4,$

$2Na_3[Cr(OH)_6] + 4NaOH + 3Br_2 =$
$= 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 8H_2O.$

Как и для элементов А-групп (главных подгрупп), максимальное положительное значение степени окисления *df*-элементов определяется номером группы. Однако есть два важных исключения. Во-первых, элементы IБ-группы (Cu, Ag, Au), которые проявляют не только степень окисления

+VI — CrO_3, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, H_2CrO_4, $H_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, $K[Cr(Cl)O_3]$
+III — Cr^{3+}, Cr_2O_3, $Cr(OH)_3$, $CrO(OH)$, $CrCl_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $NaCrO_2$, $Na_3[Cr(OH)_6]$
+II — Cr^{2+}, CrO, $Cr(OH)_2$, $CrCl_2$, $CrSO_4$
0 — Cr

Рис. 20. Шкала степеней окисления хрома

(+I), например в соединениях Cu_2O, AgCl и Au_2S, но и более высокие, что особенно характерно для меди (Cu^{2+}, $CuSO_4$) и золота ($AuCl_3$, $[AuCl_4]^-$); в образовании химических связей участвуют *ns*-электрон, и один или два $(n-1)d$-электрона.

Во-вторых, это элементы VIIIБ-группы (триады Fe, Co и Ni, Ru, Ph и Pd, Os, Ir и Pt); степень окисления (+VIII) достигается только у двух элементов Ru и Os (RuO_4, OsO_4), остальные элементы проявляют более низкие степени окисления (Pd^{II}, Pt^{IV}).

Все элементы Б-групп в свободном виде являются металлами и имеют высокую плотность. Большинство из них легко реагируют с кислотами-неокислителями (исключения: Cu, Ag, Au, Hg, металлы семейства платины), например:

$$Cr + 2HCl = CrCl_2 + H_2\uparrow$$

$$Mn + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2\uparrow.$$

При нагревании все *df*-металлы реагируют с галогенами, серой и другими неметаллами, азотной кислотой; некоторые малоактивные металлы (Au, Pt) окисляются только царской водкой, а наиболее устойчивые вообще не реагируют с кислотами (Ru, Rh, Ir). Большинство соединений элементов Б-групп имеют характерные окраски.

Для получения *df*-элементов в свободном виде из природных соединений в промышленности применяют восстановление оксидов, галогенидов и сульфидов водородом, коксом или типичными металлами (Na, Ca, Al), а нередко и электролиз расплавов и растворов солей.

Железо. В свободном виде Fe – серебристо-белый, пластичный, относительно мягкий металл. При красном калении (выше 600 °C) размягчается и хорошо поддается сварке, ковке и прокатке. Достаточно тяжелый и высокоплавкий металл ($d = 7.87$; $t_{пл} = 1535$ °C).

Железо в ряду напряжений стоит значительно левее водорода и весьма химически активно. При калении железа на воздухе появляется слой окалины состава $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$. В соединениях железо проявляет степени окисления от (+II) до (+VI) (рис. 21). Рассмотрим важнейшие соединения железа. Железо при нагревании реагирует с хлором и серой (образуются $FeCl_3$ и FeS). Кислоты-неокислители переводят железо в его соли ($FeCl_2$, $FeSO_4$), в концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 происходит пассивация. Разбавленная азотная кислота окисляет железо до состояния (+III):

$$Fe + 4HNO_3(разб.) \leftrightarrows Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O.$$

$+VI$ — FeO_4^{2-}, K_2FeO_4, $BaFeO_4$

$+III$ — Fe^{3+}, Fe_2O_3, $FeO(OH)$, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $NaFeO_2$, $Na_3[Fe(OH)_6]$

$+II$ — Fe^{2+}, FeO, $Fe(OH)_2$, $FeSO_4$, $FeCl_2$, FeS, $Fe(S_2)$

0 — Fe

Рис. 21. Шкала степеней окисления железа

С разбавленными щелочами железо не реагирует.

Во влажном воздухе протекает коррозия железа, называемая *ржавлением*:

$$2Fe + 2H_2O + O_2 = 2Fe(OH)_2,$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 = 4FeO(OH) + 2H_2O,$$

$$Fe(OH)_2 + 2FeO(OH) = (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + 2H_2O.$$

На металле появляется слой бурой ржавчины, состоящей из $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$ и $FeO(OH)$; из-за своей рыхлости ржавчина не предохраняет железо от дальнейшего окисления и в результате металл рассыпается в порошок. Для защиты железных конструкций от коррозии (см. разд. 16) используется нанесение металлических покрытий (цинкование, лужение, никелирование, хромирование) или покрытий эмалями, лаками и красками.

Железо образует множество сплавов с различными металлами и неметаллами; одни из них попадают в железо при его выплавке в промышленных условиях (C, S, P, Si), другие вводятся искусственно (Mn, Ni, Cr и др.) для придания сплавам технически полезных свойств (твердость, термическая и коррозионная стойкость, ковкость и др.).

Почти все выплавляемое в промышленности железо содержит углерод, в зависимости от условий углерод может оказаться растворенным в железе, химически с ним связанным в карбид железа – *цементит* Fe_3C и распределенным в железе в виде кристалликов графита. Углерод существенно изменяет свойства железа: понижает температуру плавления (например, до 1145 °C при содержании 4,28% C), повышает твердость и хрупкость, уменьшает ковкость и свариваемость.

В зависимости от содержания углерода в железе различают *чугуны* (>2,06%C) и *стали* (0,02–2,06%C). Отрасль тяжелой промышленности по производству чугуна, стали,

других сплавов железа (*ферросплавов*) и изделий из них называется *черной металлургией*.

Производство чугуна начинается с подготовки руд, при этом оксидные руды, содержащие минералы *магнетит* $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$, *гематит* Fe_2O_3 и *лимонит* $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, обогащают (отделяют от пустой породы), а неоксидные руды, содержащие минералы *пирит* $Fe(S_2)$, *пирротин* FeS и *сидерит* $FeCO_3$, обжигают на воздухе (переводят в оксиды):

$$4Fe(S_2) + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2,$$

$$6FeCO_3 + O_2 = 2(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + 6CO_2.$$

Выплавку чугуна проводят в специальных печах – *домнах*. Доменный процесс складывается из следующих стадий:

а) получение восстановителя – монооксида углерода CO из кокса и горячего воздуха

$$C + O_2 = CO_2, \qquad CO_2 + C \rightleftarrows 2CO;$$

б) восстановление руды

$$3Fe_2O_3 + CO = 2(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + CO_2,$$

$$(Fe^{II}Fe^{III})O_4 + CO = 3FeO + CO_2,$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2;$$

в) науглероживание железа – растворение углерода в железе с образованием чугуна и понижение температуры плавления чугуна примерно на 400 °C.

Чугун либо непосредственно используют для литья чугунных изделий, либо отправляют на передел в сталь.

Выплавка стали проводится в специальных печах – конверторных, мартеновских или электрических. Неметаллические примеси частично выгорают с образованием оксидов. При этом оксиды либо удаляются в виде отходящих газов (CO_2, SO_2), либо связываются в легко отделяемый шлак – смесь $Ca_3(PO_4)_2$ и $CaSiO_3$.

Сталь используют как конструкционный материал или после легирования (введения металлических добавок) как материал для изготовления инструментов, в том числе быстрорежущих, жаростойких, коррозионно-устойчивых.

Соединения железа(II) проявляют сильные восстановительные свойства ($Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$) и устойчивы только в инертной атмосфере. Они на воздухе (медленно) или в водном растворе при действии окислителей (быстро) переходят в со-

единения железа(III), окрашенные в желтый цвет:

а) $6FeO + O_2 \xrightarrow{400\,^\circ C} 2(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$,

$4(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + O_2 \xrightarrow{600\,^\circ C} 6Fe_2O_3$;

б) $2Fe(OH)_2 + H_2O_2 = 2FeO(OH)\downarrow + 2H_2O$,

$Fe(OH)_2 + NaNO_2 = FeO(OH)\downarrow + NO\uparrow + NaOH$;

в) $FeSO_4 + 4HNO_3$(конц.) $= Fe(NO_3)_3 + H_2SO_4 + NO_2\uparrow + H_2O$,

$5FeCl_2 + 8HCl$(разб.) $+ KMnO_4 =$

$= 5FeCl_3 + MnCl_2 + 4H_2O + KCl$.

Поэтому осаждаемый из водного раствора белый гидроксид $Fe(OH)_2$ быстро буреет, переходя в $FeO(OH)$. Оксид FeO и гидроксид $Fe(OH)_2$ проявляют основные свойства, кислотами переводятся в соответствующие соли ($FeCl_2$, $FeSO_4$ и др.).

Соединения железа(III) довольно устойчивы к окислению и восстановлению. При действии сильных восстановителей Fe_2O_3 и $FeO(OH)$ переходят в Fe, а соли железа(III) в водном растворе – в соли железа(II):

а) $Fe_2O_3 + 3H_2 \xrightarrow{1100\,^\circ C} 2Fe + 3H_2O$,

$2FeO(OH) + 3H_2 \xrightarrow{600\,^\circ C} 2Fe + 4H_2O$;

б) $2FeCl_3 + 2KI = 2FeCl_2 + I_2\downarrow + 2KCl$,

$Fe_2(SO_4)_3 + 2H^0$(Fe, разб. H_2SO_4) $= 2FeSO_4 + H_2SO_4$.

Последнюю реакцию проводят при встряхивании раствора соли железа(III), имеющего кислотную среду из-за гидролиза по катиону, с железными опилками (фактическим восстановителем является атомарный водород H^0).

При действии очень сильных окислителей соединения железа(III) переходят в соединения железа(VI) – ферраты (содержат анион FeO_4^{2-}):

$2FeO(OH) + 10KOH$(конц.) $+ 3Br_2 = 2K_2FeO_4 + 6H_2O + 6KBr$

бурый красный

Ферраты устойчивы только в сильнощелочной среде; при понижении щелочности среды они становятся сильными окислителями, при кипячении легко окисляют даже оксид-

ный кислород и аммиачный азот:

а) $4FeO_4^{2-} + 6H_2O = 4FeO(OH)\downarrow + 8OH^- + 3O_2\uparrow$,

$4FeO_4^{2-} + 20H^+ = 4Fe^{3+} + 10H_2O + 3O_3$;

б) $2K_2FeO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O) =$

$= 2FeO(OH)\downarrow + 2H_2O + 4KOH + N_2\uparrow$.

Оксид Fe_2O_3 и FeO(OH) проявляют амфотерные свойства; при действии кислот они образуют соответствующие соли железа(III) – $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ и др., а при сплавлении с NaOH или Na_2CO_3 – диоксоферрат(III) натрия $NaFeO_2$. С разбавленными щелочами FeO(OH) не реагирует, но при кипячении в 50%-м растворе NaOH образуется гидроксокомплекс $Na_3[Fe(OH)_6]$:

$FeO(OH) + H_2O + 3NaOH(конц.) = Na_3[Fe(OH)_6]\downarrow$.

Однако этот феррат(III) малорастворим, и поэтому FeO(OH) не переходит в раствор, как, например, гидроксид алюминия

Следует иметь в виду, что при осаждении из водного раствора получается гидрат оксида железа(III) неопределенного состава, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$:

$2Fe^{3+} + 6OH^- + (n - 3)H_2O = Fe_2O_3 \cdot nH_2O\downarrow$,

который при кипячении суспензии постепенно переходит в *метагидроксид железа* FeO(OH). Гидроксид состава $Fe(OH)_3$ не существует.

Обнаружение ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в водном растворе проводят с помощью реактивов $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$ соответственно; в обоих случаях выпадает синий продукт одинакового состава и строения:

$Fe^{II}Cl_2 + K_3[Fe^{III}(CN)_6] = KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]\downarrow + 2KCl$,

$Fe^{III}Cl_3 + K_4[Fe^{II}(CN)_6] = KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]\downarrow + 3KCl$.

В лаборатории этот осадок называют *берлинская лазурь*, или *турнбуллева синь*. Приведем химические названия исходных реактивов и продукта реакций:

$K_3[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат(III) калия

$K_4[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат(II) калия

$KFe^{III}[Fe(CN)_6]$ гексацианоферрат(II) железа(III)-калия

Кроме того, хорошим реактивом на ионы Fe^{3+} является тиоцианат-ион NCS^-, железо(III) соединяется с ним, и появ-

ляется ярко-красная окраска:

$Fe^{3+} + 6NCS^- = [Fe(NCS)_6]^{3-}$.

Этим реактивом (например, в виде соли KNCS) можно обнаружить даже следы железа(III) в водопроводной воде, если она проходит через покрытые изнутри ржавчиной железные трубы.

Железо – четвертый по распространенности элемент на Земле (4,7%; после кислорода, кремния и алюминия) и наиболее распространенный из тяжелых металлов. Железо известно с глубокой древности («железный век» – период в развитии человечества, наступивший в начале 1-го тысячелетия до н. э. и связанный с началом выплавки железа и изготовлением железных орудий труда и оружия).

В природе железо находится в связанном виде; входит в состав горных пород, природных вод и вод некоторых минеральных источников, содержится в живых организмах. Растения при недостатке железа не образуют хлорофилла и теряют возможность ассимилировать CO_2 из воздуха. У животных и человека железо – действующее начало гемоглобина – переносчика кислорода от органов дыхания к тканям; соединениями железа являются многие ферменты и белки. В организме взрослого человека содержится 4–5 г железа.

Упражнения

20.1. Составьте электронные конфигурации Cr, Mn, Fe, Cu и Zn. Укажите число валентных и неспаренных электронов.

20.2. Составьте электронные конфигурации ионов Cr^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^+, Cu^{2+}, Zn^{2+}. Приведите примеры соединений, содержащих эти ионы.

20.3. Сравните электронное строение атомов марганца и хлора. Объясните различие в их химических свойствах и наличие нескольких степеней окисления у обоих элементов.

20.4. Назовите следующие вещества: $(NH_4)_2CrO_4$, $BaFeO_4$, $CrSO_4(OH)$, $Ag_2Cr_2O_7$, $Fe(HCO_3)_2$, $CrO(OH)$, H_2CrO_4, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $(Cr_2Fe)O_4$, $LiCrO_2$, MnO_3F, Fe_3C.

20.5. Напишите формулы следующих веществ:

дихромат калия	гидроксид хрома(III)
хромат свинца(II)	метагидроксид марганца
феррат бария	дисульфид(2 –) марганца(II)
оксид хрома(IV)	перманганат бария

20.6. Составьте уравнения реакций, иллюстрирующих окислительно-восстановительные свойства соединений марганца в водном

растворе:

$MnO_2 + H_2SO_4 + KBr =$	$KMnO_4 + HCl$(конц.) $=$
$KMnO_4 + H_2SO_4 + Al =$	$Mn(OH)_2$ (суспензия) $+ O_2 =$
$MnO_2 + HI$(конц.) $=$	$Mn^{2+} + H^+ + PbO_2 =$
$MnO_4^- + H^+ + NO_2^- =$	$Mn^{2+} + H_2O + MnO_4^- =$
$MnO_4^- + H_2O + SO_3^{2-} =$	$AgMnO_4 + HNO_3 + H^0 = Ag\downarrow + Mn(NO_3)_2 + ...$
$MnO_4^- + H^+ + H_2O_2 =$	$MnO_4^- + H^+ + SO_2 =$

20.7. Предложите способы получения кристаллогидрата $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, исходя из реагентов: а) $KMnO_4$, б) MnO_2, в) Mn.

20.8. Составьте уравнения реакций, иллюстрирующих окислительно-восстановительные свойства соединений хрома в водном растворе:

$CrO_3 + H_2SO_4 = O_2\uparrow + \dots$	$Na_3[Cr(OH)_6] + Na_2O_2 = Na_2CrO_4 + \dots$
$CrCl_2 + HCl + O_2 =$	$K_2CrO_4 + H_2O + H_2S = S\downarrow + \dots$
$K_2Cr_2O_7 + HCl$(конц.) $=$	$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + KI =$
$Cr_2O_7^{2-} + H^+ + SO_2 =$	$[Cr(OH)_6]^{3-} + NaBiO_3 = CrO_4^{2-} + Bi(OH)_3\downarrow + \dots$

20.9. Прокаливают на воздухе: а) $FeCO_3$, б) Fe, в) FeS. Составьте уравнения реакций и обоснуйте образование железосодержащих продуктов.

20.10. Составьте уравнения термических реакций:

$Fe + Cl_2 =$	$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + \dots$
$Fe(NO_3)_3 =$	$MnCO_3 + KClO_3 = MnO_2 + KCl + \dots$
$Cr_2O_3 + Al =$	$KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + \dots$
$Cr_2O_3 + NaOH =$	$MnO_2 + KOH + KNO_3 = KNO_2 + \dots$
$CrO_3 + C$(графит) $= CO + \dots$	$Fe_2O_3 + KOH + KNO_3 = KNO_2 + \dots$
$Cr(OH)_3 =$ (2 реакции)	$(Cr_2Fe)O_4 + KOH + O_2 = K_2CrO_4 + Fe_2O_3 + \dots$

20.11. Какая из степеней окисления железа может считаться наиболее устойчивой? Ваш ответ обоснуйте примерами.

20.12. Составьте уравнения реакций, иллюстрирующих окислительно-восстановительные свойства соединений железа в водном растворе:

$Fe(HCO_3)_2 + O_2 = CO_2\uparrow + \dots$	$Fe + H_2SO_4$(разб.) $=$
$FeSO_4 + H_2SO_4 + KMnO_4 =$	$Fe(OH)_2 + HNO_3$(конц.) $=$
$FeO_4^{2-} + H^+ + Mn^{2+} =$	$FeS + HNO_3$(конц.) $=$
$FeO_4^{2-} + H_2S = S\downarrow + OH^- + \dots$	$Fe(S_2) + HNO_3$(конц.) $=$
$Fe_3C + HNO_3$(разб.) $= Fe(NO_3)_3 + CO_2\uparrow + \dots$	$Fe^{3+} + H_2S = FeS\downarrow + S\downarrow + \dots$

20.13. Будет ли защищена железная конструкция от электрохимической коррозии в воде, если на ней укрепить электрод из магния, свинца, цинка или никеля?

20.14. В водном растворе находятся одновременно ионы: а) Mn^{2+} и Zn^{2+}; б) Fe^{2+} и Cr^{3+}, в) Fe^{3+} и Ba^{2+}. Предложите способы их разделения (выбор реактивов не ограничивается).

20.15. Составьте уравнения обменных реакций в водном растворе:

$FeSO_4 + Ca(OH)_2 =$	$Mn_2O_7 + H_2O =$
$MnO + HCl =$	$CrCl_2 + NaOH =$
$HMnO_4 + KOH =$	$CrCl_3 + NaOH =$ (2 реакции)
$(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + HCl =$	$Cr_2O_7^{2-} + OH^- = CrO_4^{2-} + \dots$
$Fe_2(SO_4)_3 + KOH =$	$CrO_4^{2-} + H^+ = Cr_2O_7^{2-} + \dots$

20.16. При сливании растворов: а) $CrCl_3$ и Na_2S; б) $FeCl_3$ и Na_2CO_3 образуется осадок гидроксида и выделяется газ. Составьте уравнения реакций.

20.17. Составьте уравнения гидролиза солей $KCr(SO_4)_2$, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, $FeCl_3$ и $Mn(NO_3)_2$.

20.18. Как осуществить следующие превращения:

а) $Cr \rightarrow CrCl_2 \rightarrow Cr(OH)_2 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow$
$\rightarrow Cr(NO_3)_3 \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow Cr$;

б) $Cr \rightarrow Cr(NO_3)_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow Na_3[Cr(OH)_6] \rightarrow$
$\rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow CrCl_3$;

в) $Na_3[Cr(OH)_6] \rightarrow Na_2CrO_4 \rightarrow Na_2Cr_2O_7 \rightarrow$
$\rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow CrSO_4$;

г) $Mn \rightarrow MnSO_4 \rightarrow Mn(OH)_2 \rightarrow MnO(OH) \rightarrow$
$\rightarrow MnO_2 \rightarrow MnCl_2 \rightarrow Mn$;

д) $Fe \rightarrow Fe(OH)_2 \rightarrow FeO(OH) \rightarrow (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 \rightarrow$
$\rightarrow Fe(NO_3)_3 \rightarrow Fe_2O_3$;

е) $Fe \rightarrow FeCl_2 \rightarrow FeCl_3 \rightarrow FeO(OH) \rightarrow$
$\rightarrow K_2FeO_4 \rightarrow FeO(OH) \rightarrow Fc_2O_3 \rightarrow Fe$;

ж) $Fe(S_2) \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 \rightarrow FeO \rightarrow$
$\rightarrow Fe \rightarrow FeCl_3 \rightarrow FeCl_2$.

В. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

21. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Предмет органической химии. Теория химического строения А. М. Бутлерова. Развернутые и сокращенные структурные формулы. Изомерия. Ациклические и циклические соединения. Первичный, вторичный, третичный, и четвертичный атомы водорода.

Классы органических соединений. Функциональные группы. Гомологические ряды органических соединений.

Природа химической связи в органических соединениях. Реакции замещения, присоединения и разложения. Реакции образования радикалов и ионов.

Органическая химия – это химия соединений углерода; точнее, химия углеводородов и их производных. Органические соединения обязательно включают в себя атомы углерода и водорода и часто содержат также атомы кислорода, азота, галогенов и других элементов. Многообразие органических соединений, их свойства и превращения объясняет теория химического строения (А. М. Бутлеров, 1861–1864 гг.).

Химическое строение – это определенная последовательность расположения атомов в молекуле. Строение молекулы органического соединения изображается *структурной формулой* (развернутой или сокращенной), в которой символы связанных атомов соединяются валентной чертой, например, для этанола C_2H_5OH:

развернутая структурная формула
$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & \\ & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & O - H \\ & & | & & | & & \\ & & H & & H & & \end{array}$$

сокращенная структурная формула CH_3-CH_2-OH

Химические свойства зависят не только от состава (числа атомов того или иного элемента) вещества, но и от его химического строения. Один и тот же состав может соответствовать нескольким органическим соединениям с разным строением и соответственно разными свойствами. Это явление называется *изомерией*. Например:

Состав C_2H_6O
- → этанол CH_3-CH_2-OH
- → диметиловый эфир CH_3-O-CH_3

Такие вещества называют *изомерами*.

В зависимости от того, как соединены между собой атомы углерода, различают:

ациклические соединения, характеризуются открытой цепью атомов углерода, например

```
 |    |    |    |
 C — C  — C  — C
 |    |    |    |
           C
           |
```

насыщенные (с одинарными связями) соединения

```
 |    |         |
 C  — C = C  — C —
 |         |    |
           C
           |
```

ненасыщенные соединения

циклические соединения, имеют замкнутую в цикл цепь атомов углерода, например

```
        C
      /   \
     C     C
     |     |
     C     C
      \   /
        C
```

алициклические соединения — циклические соединения неароматического характера

```
     |
     C — C
    /     \
   C       C
   \\     //
     C   C
     |   |
```

ароматические соединения

Ациклические соединения могут содержать как *прямую* цепь атомов углерода, так и *разветвленную*. Поэтому различают атомы углерода: *первичный* (соединен с одним другим атомом углерода), *вторичный* (соединен с двумя атомами углерода), *третичный* (соединен с тремя атомами углерода) и *четвертичный* (соединен с четырьмя атомами углерода). Прямая углеродная цепь состоит только из первичных и вторичных атомов углерода; разветвленная цепь содержит

также третичные и четвертичные атомы углерода, например:

```
              4''
              C
 1   2   3   |4   5   6
 C — C — C — C — C — C
     |       |
     C       C
     2'      4'
```

где атомы *1*, *2'*, *4'*, *4''*, *6* – первичные; атомы *3*, *5* – вторичные; атом *2* – третичный; атом *4* – четвертичный.

Приведем, например, все возможные изомеры для соединения состава C_3H_8O. Во-первых, запишем прямую (неразветвленную) цепь атомов углерода с тремя атомами углерода и спиртовую группу —OH соединим с первичным атомом углерода. Получим формулу первого изомера:

$CH_3—CH_2—CH_2—OH$

Переместим теперь группу —OH ко вторичному атому углерода, получаем формулу второго изомера:

```
CH3—CH—CH3
    |
    OH
```

Составим, наконец, прямую цепь атомов углерода и включим в нее атом кислорода. Получаем формулу третьего изомера (простой эфир):

$CH_3—O—CH_2—CH_3$.

Таким образом, существуют три изомерных соединения состава C_3H_8O – первичный и вторичный спирты и простой эфир.

Все органические соединения делятся на классы. Принадлежность соединения к тому или иному классу определяется наличием в его составе *функциональных групп* – групп атомов, обусловливающих характерные химические свойства данного класса соединений. К функциональным группам принадлежат группы —OH, —CHO, —COOH, $—NO_2$, $—NH_2$ и др.

Группа атомов органического соединения, которая во многих реакциях может переходить в молекулу продукта не изменяясь, называется *радикалом* и обозначается R, например, метильный радикал – CH_3.

Углеводороды (состоят только из атомов C и H) и их производные образуют *гомологические ряды*, члены которых имеют сходное строение и свойства; они отличаются друг от

друга на одну или несколько групп CH_2 (*гомологическая разность*).

Важнейшие классы органических соединений:

углеводороды R—H

галогенопроизводные углеводородов R—X (X = F, Cl, Br, I)

спирты R—OH

альдегиды $R—C \lesssim^{O}_{OH}$ и *кетоны* $R—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—R'$

кислоты $R—C \lesssim^{O}_{OH}$

простые эфиры R—O—R'

сложные эфиры $R—C \lesssim^{O}_{OR'}$

нитросоединения $R—NO_2$

амины $R—NH_2$

Органические соединения образованы главным образом ковалентными связями. Если ковалентная связь полярна, электронная плотность оказывается смещенной в сторону более электроотрицательного атома. Вследствие этого на атомах появляются частичные заряды: положительный (δ+) и отрицательный (δ−):

$\overset{\delta+}{CH_3}—\overset{\delta-}{Br}$, $CH_3—\overset{\delta+}{CH}=\overset{\delta-}{CH_2}$

Химические реакции, типичные для органических соединений, можно классифицировать по различным признакам.

1) По типу химического превращения:

реакции замещения, сопровождающиеся образованием новых ковалентных связей при замещении одного атома (или группы атомов) на другие атомы или группы атомов, например:

$CH_3—H + Cl_2 \longrightarrow CH_3—Cl + HCl$,

$CH_3—Cl + NaOH \rightleftarrows CH_3—OH + NaCl$,

реакции присоединения (синтеза), сопровождающиеся образованием новых σ-связей за счет разрыва π-связи, например:

$CH_2=CH_2 + HBr \longrightarrow H—CH_2—CH_2—Br$.

реакции разложения, сопровождающиеся образованием

новых более простых по составу молекул, например:

```
   H   H
   |   |
H—C—C—H  --H2SO4 (конц.)-->  CH2 = CH2 + H2O.
   |   |
 ┌-----┐
 | H  OH |
 └-----┘
```

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-H \xrightarrow{H_2SO_4\ (\text{конц.})} CH_2 = CH_2 + H_2O.$$

2) По способу разрыва связи:

реакции с образованием радикалов, сопровождающиеся симметричным разрывом связи (*гомолитический* разрыв связи), например

$A \cdot\cdot B \rightarrow A\cdot + B\cdot$
радикалы

реакции с образованием ионов, сопровождающиеся несимметричным разрывом связи (*гетеролитический* разрыв связи), например

$A \cdot\cdot B \rightarrow A^+ + (B:)^-$
катион анион

Упражнения

21.1. Укажите, какие из перечисленных ниже соединений являются органическими: Na_2CO_3, C_3H_8, C_2H_5Cl, C_2H_4, CaC_2, $NaCl$, CH_3COOH, CO_2, CH_3NH_2, $C_6H_5NO_2$, $Ca(CN)_2$, H_2S, C_2H_2, CH_3OH, HNO_3, CO.

21.2. Составьте развернутые структурные формулы следующих органических соединений: C_2H_6, CH_3OH, $C_2H_5OC_3H_7$, C_3H_7OH, C_3H_8, $C_2H_5NH_2$, C_2H_5Br.

21.3. Для веществ, приведенных в упражнении 21.2, напишите сокращенные структурные формулы.

21.4. В следующих цепях укажите первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы углерода:

```
                                                  |
                                                  C
 |   |   |           |   |   |   |                |
 C — C — C—,         C = C — C — C—,        —C — C — C
 |   |   |               |   |                    |
 C—                      C—                       C
 |                       |                        |
```

21.5. Составьте структурные формулы всех возможных изомеров для молекулярных формул: а) C_4H_{10}, б) $C_4H_{10}O$. Укажите первичные, вторичные и третичные атомы углерода.

21.6. Укажите среди следующих веществ насыщенные, ненасы-

шечные, алициклические и ароматические соединения:

$$CH-CH_3 \atop {\| \atop CH-CH_3}$$, H_2C-CH_2, H_2C CH_2, CH_2 (циклобутан), CH_2-CH_2, CH_2 CH_3, CH_2Br, CH, HC CBr, HC CH, CH (бромбензол)

21.7. Назовите класс, к которому принадлежат следующие органические соединения:

CH_3NH_2, CH_3COOH, $C_2H_5NO_2$, $CH_3C(O)OC_2H_5$, $CH_3C(O)C_2H_5$, $C_2H_5OCH_3$, $C_2H_5C(O)H$, C_2H_6, C_2H_5Br, C_3H_6, C_6H_5OH, C_6H_{12}.

22. ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ. ЦИКЛОАЛКАНЫ

Предельные углеводороды (алканы, парафины). Гомологический ряд алканов, номенклатура. Алкилы. Строение предельных углеводородов.

Химические свойства алканов. Взаимодействие с галогенами. Механизм реакций замещения. Способы получения алканов.

Метан и этан как важнейшие представители предельных углеводородов.

Понятие о циклоалканах.

Предельные углеводороды (алканы, парафины, жирные или *алифатические соединения*) это соединения углерода с водородом, в молекулах которых атомы углерода соединены между собой одинарной связью. Общая формула гомологического ряда алканов C_nH_{2n+2}. Радикал, получающийся при отрыве одного атома водорода от молекулы предельного углеводорода, называется *алкилом*; общая формула алкилов C_nH_{2n+1}. Приведем формулы и названия первых шести алканов (C_1 - C_6) и отвечающих им радикалов:

Алкан	Алкил
CH_4 – метан	$-CH_3$ – метил
C_2H_6 – этан	$-C_2H_5$ – этил
C_3H_8 – пропан	$-C_3H_7$ – пропил
C_4H_{10} – бутан	$-C_4H_9$ – бутил
C_5H_{12} – пентан	$-C_5H_{11}$ – пентил
C_6H_{14} – гексан	$-C_6H_{13}$ – гексил

Для составления названий алканов с разветвленной цепью, например алкана

$$\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{\underset{CH_3}{CH}}-\overset{3}{\underset{CH_3}{CH}}-\overset{4}{CH_2}-\overset{5}{CH_3},$$

выбирают самую длинную углеродную цепь (в примере – 5

атомов) и получают основу названия (5 – пентан). Нумеруют цепь (от *1* до *5*) так, чтобы заместители ($-CH_3$) получили наименьшие номера (*2* и *3*). В названии арабскими цифрами указывают положение заместителей, а приставками ди-(2), три-(3), тетра-(4) и т. д. – число одинаковых заместителей. Таким образом в нашем примере алкан должен быть назван 2,3-диметилпентан.

При наличии разных заместителей их названия расставляют по алфавиту, т. е., например, сначала метил, а затем этил. Пример: 4-метил-3-этилгептан

```
                 CH3  C2H5
                  |    |
CH3—CH2—CH2—CH—CH—CH2—CH3
 7    6    5   4   3   2   1
```

Алканы относительно химически инертные соединения.

В алканах атомные орбитали углерода имеют sp^3-гибридизацию; четыре электронных облака атома углерода направлены в вершины тетраэдра под углами 109°28′. Ковалентные связи, образуемые каждым атомом углерода, в алканах малополярны. Поэтому алканы вступают только в реакции замещения, протекающие с симметричным (радикальным) разрывом связей C—H. Эти реакции обычно идут в жестких условиях (высокая температура, освещение). В результате становится возможным замещение водорода на галоген (Cl, Br) и нитрогруппу (NO_2), например, при обработке метана хлором:

$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CCl_4$$

В таких реакционных схемах вещество над стрелкой означает второй (часто неорганический) реагент, а вещество со знаком «минус» под стрелкой - второй продукт, т. е. первый этап схемы отвечает уравнению

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$

В тех алканах, где кроме первичных есть также вторичные и третичные атомы углерода, замещение обычно протекает с образованием смеси однозамещенных продуктов (т. е. в каждой молекуле замещается один атом водорода), например:

$$\underset{\text{пропан}}{CH_3CH_2CH_3} \xrightarrow{Cl_2,\ \text{свет}} \underset{\text{1-хлорпропан}}{CH_3CH_2CH_2-Cl} + \underset{\text{2-хлорпропан}}{CH_3\underset{\underset{Cl}{|}}{C}HCH_3}$$

Аналогичными свойствами (достаточной химической инертностью) обладают *циклоалканы* (*циклопарафины*), т. е. предельные углеводороды циклического строения. Так, циклопентан взаимодействует с хлором на свету:

$$\begin{array}{l} H_2C-CH_2 \\ \;|\qquad\;\; | \\ H_2C\quad CH_2 \\ \quad\diagdown\;\diagup \\ \quad CH_2 \end{array} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,\ свет} \begin{array}{l} H_2C-CH-Cl \\ \;|\qquad\;\; | \\ H_2C\quad CH_2 \\ \quad\diagdown\;\diagup \\ \quad CH_2 \end{array}$$

хлорциклопентан

Общая формула гомологического ряда циклоалканов C_nH_{2n}.

Источниками алканов и циклоалканов в промышленности являются нефть, природный газ, каменный уголь.

В лаборатории предельные углеводороды получают:

1) по реакции Вюрца – действием натрия на галогенпроизводные углеводородов, например

$$C_2H_5-Br + 2Na + Br-C_2H_5 \xrightarrow{-NaBr} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

бромэтан бутан

$$\begin{array}{l} CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ Br \qquad\qquad\qquad Br \end{array} + 2Na \xrightarrow{-2NaBr} \begin{array}{l} \quad\; CH_2 \\ \quad\diagup\;\diagdown \\ H_2C\quad CH_2 \\ \;|\qquad\;\; | \\ H_2C-CH_2 \end{array}$$

1,5-дибромпентан циклопентан

2) каталитическим гидрированием этиленовых углеводородов (катализаторы Pt, Pd, Ni), например

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H_2} CH_3-CH_3$$

этилен этан

3) сплавлением солей карбоновых кислот с гидроксидом натрия, например

$$CH_3-C\begin{array}{l}{\nearrow}O \\ {\searrow}ONa\end{array} + NaO\,|\,H \xrightarrow[-Na_2CO_3]{t} CH_4$$

ацетат натрия метан

При горении метана выделяется много теплоты:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O + 880\ кДж.$$

Поэтому его (в виде природного газа) широко применяют в качестве топлива в быту и в промышленности.

Упражнения

22.1. Укажите, какие из следующих углеводородов являются гомологами метана: C_6H_{12}, C_3H_6, C_7H_{16}, C_8H_{14}, $C_{10}H_{18}$, $C_{12}H_{26}$, C_7H_8, $C_{15}H_{32}$, C_9H_{20}. Составьте сокращенные структурные формулы гомологов метана с прямой цепью.

22.2. Составьте структурные формулы следующих веществ: 3-метилпентан, 2,3-дихлорбутан, 2,3-диметил-4,4-диэтилгептан, 2-бром-1-фторпропан, 2,4-диметил-3,4-диэтилоктан, 2-фтор-3,4-дихлорпентан, 1,3,3,5-тетрабромгептан.

22.3. Составьте формулы и названия: а) трех изомеров C_5H_{12}, б) пяти изомеров C_6H_{14}.

22.4. Назовите следующий алкан:

```
              CH3
              |
C2H5 – CH — C — C4H9
        |     |
       CH3   CH3
```

22.5. Назовите вещества, представленные следующими углеводородными цепями:

```
  |   |   |                  |                     |
 —C—C—C—,              —C—                  — C—
  |   |   |              |   |   |              |   |   |   |
    —C—               —C—C—C —,         —C—C—C —C —Br,
      |                  |   |   |              |   |   |   |
                                            —C—     Br
                                              |
                                            —C—
                                              |
     I                    II                    III

     Br
  |   |   |   |   |   |
 —C—C—C—C— C – C— .
  |   |   |   |   |   |
 Br     —C—
          |
          IV
```

Одинаковыми или разными являются вещества I и II, III и IV? Ответ обоснуйте.

22.6. Напишите структурную формулу циклоалкана C_6H_{12} и назовите его.

22.7. Напишите уравнения реакций, представленных схемами:

а) метан $\longrightarrow$ хлорметан $\longrightarrow$ дихлорметан $\longrightarrow$ трихлорметан $\longrightarrow$ CCl_4

б) CH_3CH_2COONa $\longrightarrow$ этан $\longrightarrow$ хлорэтан $\longrightarrow$ бутан $\longrightarrow$ CO_2

в) 1,6-дихлоргексан $\longrightarrow$ циклогексан $\longrightarrow$ бромциклогексан.

23. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА ЭТИЛЕНА. ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Алкены (олефины) - непредельные углеводороды ряда этилена. Гомологический ряд и номенклатура. Геометрическая изомерия.

Химические свойства алкенов, реакции присоединения. Правило Марковникова. Качественная реакция на алкены. Диеновые углеводороды (алкадиены).

Способы получения алкенов. Этилен как важнейший представитель алкенов.

Полимеры. Природный и синтетический каучук.

Непредельные углеводороды ряда этилена (алкены, олефины) – это углеводороды, в молекулах которых содержатся атомы углерода, соединенные между собой двойной связью. Простейший представитель – этилен C_2H_4. Этиленовые углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n}:

C_2H_4 – этилен(этен)*	C_5H_{10} – пентен
C_3H_6 – пропилен (пропен)	C_6H_{12} – гексен
C_4H_8 – бутилен (бутен)	C_7H_{14} – гептен и т. д.

Атомы углерода в алкенах, образующие двойную связь, находятся в sp^2-гибридном состоянии; σ-связь двойной связи C=C и σ-связи C—H лежат в одной плоскости под углами 120° друг к другу, а π-связь двойной связи C=C представляет собой электронное облако, вытянутое в направлении, перпендикулярном плоскости σ-связей. Следствием такого строения алкенов является возможность *геометрической изомерии* (*цис-транс*-изомерии) в зависимости от положения заместителей, например:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix}$$

цис-бутен-2 *транс*-бутен-2

(«цис» - от лат. «рядом, по одну сторону», «транс» - от лат. «напротив, по разные стороны»).

В силу меньшей прочности π-связи по сравнению с σ-связью она легко разрывается, в результате чего протекают *реакции присоединения* к алкенам и образуются насыщенные органические соединения. Как правило, такие реакции протекают в мягких условиях, часто на холоду и в растворителях, например воде, тетрахлориде углерода (тетрахлорме-

* Этилен рациональная номенклатура («ан» → «илен»), этен систематическая номенклатура («ан» → «ен»).

тане) CCl_4 и др..

$$CH_3-CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}$$

пропен 1,2-дибромпропан

Аналогично протекает взаимодействие алкенов с бромоводородом:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}$$

этилен бромэтан

Присоединение галогеноводородов к несимметричным алкенам теоретически может привести к двум продуктам:

$$CH_3-CH{=}CH_2 + HI \rightarrow \begin{cases} CH_3CH_2CH_2I \\ CH_3CH(I)CH_3 \end{cases}$$

пропен

Согласно *правилу Марковникова* присоединение галогеноводородов к несимметричным алкенам протекает так, что водород присоединяется к тому атому углерода, который содержит большее число атомов водорода, а атом галогена - к атому углерода с меньшим числом H В приведенной выше реакции продуктом будет соединение $CH_3CH(I)CH_3$.

По правилу Марковникова протекает и *реакция гидратации*, т. е. реакция присоединения воды в присутствии серной кислоты. Она происходит в две стадии:

вначале образуется алкилсерная кислота, т. е. H_2SO_4 присоединяется к алкену, например

$$CH_3-CH{=}CH_2 + H_2SO_4 \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

пропен изопропилсерная кислота

а затем происходит ее необратимый гидролиз

$$CH_3-\underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + H_2O \xrightarrow[-H_2SO_4]{} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

пропанол-2

Алкены обесцвечивают раствор перманганата калия на холоду в нейтральной среде, при этом образуются гликоли (двухатомные спирты):

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{KMnO_4,\ H_2O,\ 0\ C} \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

этилен этиленгликоль

Обесцвечивание бромной воды и раствора перманганата калия служит *качественной реакцией* на непредельные углеводороды.

Большое практическое значение находят непредельные углеводороды, содержащие две двойные связи C=C — *диеновые углеводороды (алкадиены)*, особенно *сопряженные диены*, в которых две двойные связи C=C разделены простой связью C—C:

$$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2}$$

бутадиен-1,3 (дивинил)

$$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{\underset{|\atop CH_3}{C}}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2}$$

2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)

Алкадиены вступают в те же реакции присоединения, что и алкены. Сопряженные диены имеют особые свойства, в частности в реакциях присоединения, образуют продукты 1,4-присоединения с одной двойной связью посредине:

$$CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{Br_2} \underset{|\atop Br}{CH_2}-CH=CH-\underset{|\atop Br}{CH_2}$$

1,4-дибромбутен-2

Алкены и алкадиены способны вступать в *реакции полимеризации:*

а) $n(CH_2=CH_2) \longrightarrow [-CH_2-CH_2-]_n$

этилен — полиэтилен

б) $n(CH_2=CH-CH=CH_2) \longrightarrow [-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$

бутадиен-1,3 — полибутадиеновый каучук

в) $n(CH_2=\underset{|\atop CH_3}{C}-CH=CH_2) \longrightarrow [-CH_2-\underset{|\atop CH_3}{C}=CH-CH_2-]_n$

2-метилбутадиен-1,3 — полиметилбутадиеновый каучук

Последний каучук – это полимер, существующий в природе (натуральный каучук), а полибутадиеновый каучук получен искусственно (С. В. Лебедев, 1932 г.) и называется *синтетическим каучуком.*

В лаборатории алкены получают:

1) *дегидратацией спиртов* (отщеплением воды от спиртов), например

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4(\text{конц.}),\ 180\ ^\circ C} CH_2=CH_2.$$

этанол — этилен

2) *дегидрогалогенированием* – отщеплением галогеноводорода от моногалогенопроизводного под действием спиртового раствора щелочи, например

$$\underset{\text{2-хлорпропан}}{CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_3} \xrightarrow{KOH,\ спирт,\ T} \underset{\text{пропен}}{CH_3-CH{=}CH_2}$$

В промышленности для получения алкенов используют метод *каталитического дегидрирования* алканов, например:

а) $\underset{\text{этан}}{CH_3-CH_3} \xrightarrow[-H_2]{Ni,Pd,600\,°C} \underset{\text{этилен}}{CH_2{=}CH_2}$

б) $\underset{\text{бутан}}{CH_3CH_2CH_2CH_3} \xrightarrow[-H_2]{Cr_2O_3/Al_2O_3,700\,°C} \underset{\text{бутадиен-1,3}}{CH_2{=}CHCH{=}CH_2}$

По способу Лебедева бутадиен-1,3 получают из этанола на катализаторе:

$$C_2H_5OH \xrightarrow[H_2O,H_2]{400-500\,°C} CH_2{=}CH-CH{=}CH_2$$

Упражнения

23.1. Укажите, какие из веществ являются гомологами этилена (или их галогенопроизводными): $C_6H_{10}Br_2$, C_3H_8, C_7H_{14}, C_8H_{14}, $C_{10}H_{16}Cl_4$, C_5H_{10}, $C_{12}H_{26}$, C_8H_{10}, $C_{15}H_{30}$, C_4H_6. Составьте сокращенные структурные формулы гомологов этилена (двойная связь у первого атома углерода; цепь прямая).

23.2. Составьте структурные формулы следующих веществ: бутен-1, бутен-2, 1,2-дибромпропан, гептен-3, пентадиен-1,4, 2-метилпентен-1, 2-этилпентен-1, метилпропен, 2-метил-3-хлорпропен-1, *цис*-пентен-2, *транс*-пентен-2, этилциклогексан, 2,7-диметил-3-этилоктен-1, 2-хлорбутадиен-1,3.

23.3. Составьте структурные формулы всех возможных геометрических изомеров для алкенов C_5H_{10} и C_6H_{12}. Назовите эти изомеры.

23.4. Назовите вещества, представленные следующими углеродными цепями:

```
 |    |    |    |                   |
 C  – C –  C == C  ,     C == C  –  C – Cl,
 |    |                  |    |     |
      Cl                            C
                                    |
      I                       II
```

```
                |                                  |
              —C—                                —C—
   |    |       |     |                |           |    |
 —C— —C— —C=C— —C—,        —C— —C=C— —C— —C—
   |    |             |    |          |    |    |    |    |
       Br                                  Br
              III                          IV
```

Одинаковыми или разными являются вещества I и II, III и IV? Ответ обоснуйте.

23.5. Составьте уравнения реакций по следующим схемам:

а) пропан $\longrightarrow$ 2-бромпропан $\longrightarrow$ пропен $\longrightarrow$ 1,2-дибромпропан;

б) этан $\longrightarrow$ этилен $\longrightarrow$ хлорэтан $\longrightarrow$ бутан $\longrightarrow$ бутен-2 $\longrightarrow$ бутадиен-1,3.

24. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА АЦЕТИЛЕНА. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Алкины – непредельные углеводороды ряда ацетилена. Гомологический ряд, номенклатура. Строение алкинов. Химические свойства, реакции присоединения, замещения, полимеризации. Способы получения алкинов.

Ацетилен как важнейший представитель алкинов.

Ароматические углеводороды (арены). Гомологический ряд бензола. Номенклатура. Элсктронное строение бензола. Понятие об ароматичности. Взаимное влияние атомов и атомных групп в молекуле. Химические свойства бензола и его гомологов, реакции замещения. Получение бензола.

Взаимосвязь между гомологическими рядами углеводородов.

Природные источники углеводородов. Природные газы и их использование. Комплексная переработка нефти. Нефтепродукты и их использование.

Непредельные углеводороды ряда ацетилена (алкины) содержат тройную связь $C \equiv C$. Общая формула гомологического ряда алкинов C_nH_{2n-2}. Простейший углеводород этого ряда C_2H_2 носит название ацетилена (бесцветный газ).

В алкинах атомные орбитали углерода у тройной связи имеют *sp*-гибридизацию (линейное строение):

$$H \overset{\sigma}{—} C \underset{\pi}{\overset{\delta}{\equiv}} C — H$$

Наличие двух π-связей обусловливает химические свойства алкинов, в частности высокую способность к реакциям ступенчатого присоединения водорода, хлора, брома, галогеноводородов, воды (сначала образуются производные эти-

лена, затем парафинов), например:

а) $HC\equiv CH \xrightarrow{H_2,\ Pd/Pb} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H_2,\ Ni} CH_3{-}CH_3$

ацетилен — этилен — этан

б) $HC\equiv CH \xrightarrow{Br_2} CHBr{=}CHBr \xrightarrow{Br_2} CHBr_2{-}CHBr_2$

1,2-дибромэтен — 1,1,2,2-тетрабромэтан

в) $HC\equiv CH \xrightarrow{HBr} CH_2{=}CHBr \xrightarrow{HBr} CH_3{-}CHBr_2$

2-бромэтен — 1,1-дибромэтан

(присоединение HBr к 2-бромэтену происходит по правилу Марковникова)

г) $HC\equiv CH \xrightarrow{H_2O,\ HgSO_4\ (кат.)} CH_3{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$

ацетальдегид

(эта реакция называется *реакцией Кучерова*).

Атом водорода при углероде с тройной связью может замещаться на металл при пропускании ацетилена через аммиачные растворы солей Ag и Cu^{I}:

$$2CH_3{-}C\equiv CH + Ag_2O \xrightarrow[-H_2O]{} 2CH_3{-}C\equiv C{-}Ag$$

пропин — метилацетиленид серебра(I)

Способность алкинов давать нерастворимые в воде ацетилениды серебра(I) и меди(I) используется для *качественного обнаружения* концевой тройной связи.

При циклизации ацетилена образуется бензол:

$$3C_2H_2 \xrightarrow{Ni,\ 70\,^{\circ}C} C_6H_6\,.$$

В промышленности ацетилен получают гидролизом карбида (ацетиленида) кальция:

$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2\uparrow + Ca(OH)_2\,,$$

а также путем разложения (пиролиза) метана:

$$2CH_4 \xrightarrow{1500\,^{\circ}C} HC\equiv CH + 3H_2\,.$$

В лаборатории для получения ацетилена и его гомологов используют взаимодействие дигалогенпроизводных углеводородов со щелочами в спиртовом растворе при нагревании:

$$CH_3{-}CHBr{-}CHBr{-}CH_3 \xrightarrow[-KBr,\ H_2O]{KOH} CH_3{-}C\equiv C{-}CH_3$$

2,3-дибромбутан — бутин-2

Ароматические углеводороды (арены) можно рассматривать как производные бензола C_6H_6. Общая формула углеводородов гомологического ряда бензола C_nH_{2n-6} (при $n \geqslant 6$).

В молекуле бензола C_6H_6 все атомы углерода sp^2-гибридизованы; каждый атом углерода соединен в одной плоскости σ-связями с двумя другими атомами углерода и одним атомом водорода. У каждого атома углерода остается еще облако четвертого валентного электрона, расположенное перпендикулярно плоскости. Эти облака участвуют в образовании π-связи, причем в молекуле бензола образуются не три отдельные π-связи (как думали раньше, см. формулу Кекуле, 1865 г.), а единая шестицентровая π-связь (круг внутри шестиугольника σ-связей, все атомы равноценны):

формула Кекуле — современная формула
(бензольное кольцо)

Формула Кекуле часто применяется в тех случаях, когда необходимо более наглядно изобразить протекание реакции с участием бензольного кольца C_6. В обеих формулах атомы C кольца и не участвующие в реакции атомы H опускаются (для краткости).

Некоторые простейшие гомологи бензола:

метилбензол (толуол) — этилбензол — 1-метил-3-этилбензол

Несмотря на формальную непредельность, бензол отличается высокой устойчивостью к нагреванию и окислению (в гомологах бензола окисляется только боковая цепь, если она содержит кратные связи). Характерными для бензола являются *реакции замещения:*

а) *нитрование* в присутствии концентрированной серной кислоты на холоду

$$C_6H_5-H \xrightarrow[-H_2O]{HNO_3(NO_2OH)} C_6H_5-NO_2$$

бензол — нитробензол

б) *галогенирование* в присутствии галогенидов железа(III)

$$C_6H_5{-}H \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} C_6H_5{-}Cl$$

бензол хлорбензол

в) *алкилирование* в присутствии хлорида алюминия

$$C_6H_5{-}H \xrightarrow[-HCl]{CH_3Cl} C_6H_5{-}CH_3$$

бензол метилбензол (толуол)

Особый характер ненасыщенности бензола и его гомологов иллюстрируется этими химическими свойствами и называется «ароматическим» характером.

В производных бензола группа, заместившая водород кольца, и само бензольное кольцо влияют друг на друга. По характеру влияния различают:

а) группы CH_3, OH и NH_2, которые облегчают реакции замещения и направляют второй заместитель по отношению к себе в *орто-* (*о-*, или 2-)положение и *пара-*(*п-*, или 4-)положение (для запоминания: *орто* – около, *пара* – против), например

толуол 2-нитротолуол (о-нитротолуол) 4-нитротолуол (п-нитротолуол)

б) группы NO_2, которые затрудняют реакции замещения и направляют второй заместитель в *мета*-(*м*-, или 3-)положение, например

нитробензол 1,3-динитробензол (м-динитробензол)

Очевидно, что существуют два *орто*-положения рядом с первым заместителем, два *мета*-положения, отделенные от первого заместителя одним углеродом кольца, и лишь одно *пара*-положение через два атома углерода бензольного кольца:

Для получения бензола в промышленности используют алканы и циклоалканы, например:

$$C_6H_{14} \xrightarrow[-H_2]{Cr_2O_3,\ Al_2O_3,\ 500\ C} C_6H_6$$

гексан бензол

$$C_6H_{12} \xrightarrow[-H_2]{Pt(Pd),\ 300\ C} C_6H_6$$

циклогексан бензол

Упражнения

24.1. Составьте сокращенные структурные формулы гомологов ацетилена (тройная связь у первого атома углерода, цепь прямая): C_3H_4, C_4H_6, C_5H_8, C_6H_{10}. Назовите эти вещества.

24.2. Распределите следующие углеводороды по трем гомологическим рядам (начальные члены этих рядов CH_4, C_2H_4, C_2H_2):

C_2H_6, C_6H_{12}, C_3H_8, C_4H_6, C_4H_{10}, C_4H_6, C_5H_{10}, C_5H_{12}, [illegible] H_6, C_3H_6, C_6H_{14}, C_3H_4

24.3. Составьте структурные формулы следующих веществ: [illegible]тин-2, 4-метилгексин-1, бромбензол, пропилбензол, 1,2-диметил[illegible], 1,2-[illegible]-4-[illegible], 3,3-диметилпентин-1, 1,3,5-три[illegible]бензол, [illegible]ин-1, бутин-2.

24.4. Укажите, какие из следующих веществ являются изомерами [illegible]:

[illegible] H_{14} $CH_3-CH(CH_3)-CH=CH_2$

[illegible] $CH(CH_3)_2$ [illegible] CH_2

[illegible] $CH=CH$ C_3H_8 | *цикло*-C_6H_{12}

H_3C, H_3C H_3C, CH_3 CH_2CH_3

Назовите эти вещества.

24.5. Изобразите электронные формулы следующих молекул: CH_2Cl_2, C_2H_3Br, C_3H_4, $CH_2=C=CH-CH_3$. Укажите тип гибридизации атомных орбиталей углерода в этих молекулах.

24.6. Предложите: а) метод очистки бутана от примеси бутена-1; б) способ получения бромэтана из ацетилена; в) способ получения гомолога бензола из метилацетилена; г) метод синтеза 2,4,6-тринитротолуола из гептана.

24.7. Каким образом можно получить из ацетилена альдегид, из этена дихлорэтан, из ацетилена ацетиленид серебра(I)?

24.8. Как осуществить следующие превращения:

а) $Na(CH_3COO) \rightarrow CH_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_6H_6 \rightarrow$
$\rightarrow C_6H_5NO_2$,

б) $C_2H_4 \longrightarrow C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4 \longrightarrow C_2H_4(OH)_2 \longrightarrow$
$\longrightarrow CO_2$;

в) $C_2H_4 \longrightarrow C_2H_5Cl \longrightarrow C_4H_{10} \longrightarrow CO_2 \longrightarrow$
$\longrightarrow Na_2CO_3 \longrightarrow NaHCO_3$?

24.9. Назовите вещества, представленные следующими формулами:

$$CH_3-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{CH}}}-C\equiv C-CH_3$$

CH_2CH_3, CH_3 (бензольное кольцо); NO_2, CH_3, O_2N, NO_2 (бензольное кольцо)

24.10. Имеются сосуды со смесями следующих газов: а) ацетилен и диоксид углерода; б) водород и этилен; в) ацетилен и хлор; г) этилен и пропин. Укажите, в каких сосудах будут протекать химические реакции, и приведите уравнения этих реакций.

24.11. Составьте уравнения реакций, представленных следующими схемами:

а) дикарбид кальция $\longrightarrow$ ацетилен $\longrightarrow$ этилен $\longrightarrow$ 1,2-дибромэтан;

б) ацетилен $\longrightarrow$ бензол $\longrightarrow$ метилбензол $\longrightarrow$ 4-нитротолуол

24.12. Составьте уравнение реакции, с помощью которой можно отличить бутин-1 от бутина-2. Назовите продукт этой реакции.

24.13. В чем заключается отличие действия брома на бензол и на этилен? Ответ мотивируйте.

25. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

Спирты. Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов. Номенклатура и строение спиртов. Водородная связь в спиртах.

Химические свойства спиртов. Понятие о простых эфирах. Метиловый и этиловый спирты как важнейшие представители класса спиртов.

Многоатомные спирты. Этиленгликоль и глицерин. Их строение и химические свойства.

Фенолы. Строение и химические свойства простейшего фенола. Взаимное влияние атомов в молекуле фенола.

Методы получения спиртов и фенолов.

Спиртами называют производные углеводородов, содержащие функциональную группу —OH (гидроксил). Спирты,

в которых имеется одна группа OH, называются *одноатомными*, а спирты с несколькими группами OH – *многоатомными*.

Названия некоторых распространенных спиртов:

Формула спирта	Систематическое название («ол»)	Традиционное название
CH_3OH	метанол	метиловый спирт
C_2H_5OH	этанол	этиловый спирт
C_3H_7OH	пропанол	пропиловый спирт
C_4H_9OH	бутанол	бутиловый спирт
$C_5H_{11}OH$	пентанол	амиловый спирт
$C_6H_5-CH_2OH$	фенилкарбинол	бензиловый спирт
CH_2OH-CH_2OH	этандиол-1,2	этиленгликоль
$CH_2OH-CHOH-CH_2OH$	пропантриол-1,2,3	глицерин

По строению различают спирты *первичные, вторичные и третичные* в зависимости от того, при каком атоме углерода (первичном, вторичном или третичном) находится группа OH. Спирты, в которых группа OH связана непосредственно с бензольным кольцом, называют *фенолами*. Примеры:

первичный спирт пропанол-1 $CH_3CH_2CH_2OH$

вторичный спирт пропанол-2 $CH_3CHOHCH_3$

третичный спирт 2-метилпропанол-2 $CH_3C(CH_3)OHCH_3$

фенол C_6H_5OH

Химические свойства спиртов и фенолов обусловлены присутствием в них функциональной группы —OH.

Водород группы OH в спиртах может замещаться на металл:

$$\underset{\text{этанол}}{2C_2H_5OH} + 2Na \longrightarrow \underset{\text{этанолят натрия}}{2C_2H_5ONa} + H_2\uparrow$$

Этаноляты и производные других спиртов (алкоголяты) легко гидролизуются:

$$C_2H_5ONa + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH + NaOH.$$

Группу OH в спиртах можно заместить на Cl или Br:

$$\underset{\text{этанол}}{CH_3-CH_2-OH} + HCl \longrightarrow \underset{\text{хлорэтан}}{CH_3-CH_2-Cl} + H_2O$$

При действии на спирты водоотнимающих средств, например концентрированной H_2SO_4, происходит *межмолеку-*

лярная дегидратация:

$$C_2H_5O\,\boxed{H + HO}\,C_2H_5 \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4,\ 140\,^\circ C} C_2H_5{-}O{-}C_2H_5$$

диэтиловый эфир

Продукт реакции диэтиловый эфир $(C_2H_5)_2O$ относится к классу *простых эфиров*.

В более жестких условиях дегидратация становится *внутримолекулярной*, и образуется соответствующий непредельный углеводород:

а) $$CH_2{-}CH_2\ (H,\ OH) \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4,\ 180\,^\circ C} CH_2{=}CH_2$$

этанол — этилен

б) $$CH_3{-}CH{-}CH{-}CH_3\ (H,\ OH) \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4,\ 150\,^\circ C} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

бутанол-2 — бутен-2

Молекулы жидких одноатомных спиртов ROH ассоциированы за счет водородных связей:

$$\cdots\underset{R}{\underset{|}{O}}{-}H\cdots\underset{R}{\underset{|}{O}}{-}H\cdots\underset{R}{\underset{|}{O}}{-}H\cdots$$

(эти связи аналогичны водородным связям в чистой воде).

При растворении в воде молекулы ROH образуют водородные связи с молекулами воды:

$$\cdots\underset{H}{\underset{|}{O}}{-}H\cdots\underset{R}{\underset{|}{O}}{-}H\cdots\underset{H}{\underset{|}{O}}{-}H\cdots$$

Водные растворы спиртов ROH имеют нейтральную среду (pH = 7); другими словами, спирты практически не диссоциируют в водном растворе ни по кислотному, ни по основному типу.

Химические свойства многоатомных спиртов подобны свойствам спиртов ROH. Так, в этиленгликоле одну или две группы OH можно заместить на галоген:

$$CH_2OH{-}CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{HCl} CH_2OH{-}CH_2Cl \xrightarrow[-H_2O]{HCl}$$

этандиол-1,2 (этиленгликоль) — 2-хлорэтанол

$$\longrightarrow CH_2Cl{-}CH_2Cl$$

1,2-дихлорэтан

Кислотные свойства многоатомных спиртов проявляются в том, что (в отличие от одноатомных спиртов) водород группы OH замещается на металл под действием не только металлов, но и гидроксидов металлов:

а) $\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2} + 2Na \rightarrow \underset{\text{ONa}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{ONa}}{\text{CH}_2} + H_2\uparrow$,

этиленгликоль (этандиол-1,2) — гликолят натрия

б) $2\,\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2} + (HO)_2Cu \longrightarrow$ гликолят меди (II) $+ 2H_2O$

гликолят меди (II)

(стрелками в формуле гликолята меди показано образование ковалентных связей медь–кислород по донорно-акцепторному механизму).

Аналогично реагируют с гидроксидом меди(II) и другие многоатомные спирты, например трехатомный спирт–глицерин:

$2\,CH_2OH-CHOH-CH_2OH + (HO)_2Cu \longrightarrow$ глицерат меди (II) $+ 2H_2O$

глицерин (пропантриол-1,2,3) — глицерат меди (II)

Гликолят и глицерат меди(II), имеющие ярко-синюю окраску, позволяют качественно обнаруживать многоатомные спирты.

Для фенола характерна значительно большая кислотность, чем для ациклических спиртов. Вследствие этого фенол в водном растворе легко реагирует с гидроксидом натрия:

$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$.

фенол — фенолят натрия

Отсюда тривиальное название фенола – *карболовая кислота*.

Отметим, что группа OH в феноле никогда не замещается ни на какие другие группы или атомы, но делает более подвижными атомы водорода бензольного кольца. Так,

фенол легко реагирует с бромом и образует 2,4,6-трибромфенол.

Спирты получают:

1) взаимодействием галогенопроизводных углеводородов с водой или водным раствором щелочи при нагревании, например

а) $C_2H_5Br + NaOH \longrightarrow C_2H_5OH + NaBr$,
бромэтан — этанол

б) $(CH_3)_3C{-}Br + H{-}OH \longrightarrow (CH_3)_3C{-}OH + HBr$;
2-бром-2-метилпропан — 2-метилпропанол-2

2) гидратацией алкенов в присутствии катализаторов (H_2SO_4, Al_2O_3), причем присоединение воды к несимметричным алкенам происходит по правилу Марковникова, например

$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H{-}OH \longrightarrow CH_3{-}CHOH{-}CH_3$
пропен — пропанол-2

Фенол в промышленности получают нагреванием хлорбензола с раствором гидроксида натрия под давлением при 250 °С:

$$C_6H_5{-}Cl \xrightarrow[-NaCl]{NaOH} C_6H_5{-}OH.$$

Упражнения

25.1. Укажите, какие из следующих спиртов являются изомерами:

$CH_2{-}CH_2OH$ (с заместителем $CH_2{-}CH_3$ у первого атома); $CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ (с заместителем $CH_2{-}CH_2OH$); $HOCH{-}CH_3$ (с заместителем $CH_2{-}CH_3$); $CH_3{-}C(CH_3)(OH){-}CH_3$;

о-крезол (OH, CH_3 в бензольном кольце); $CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ (с заместителем $HOCH{-}CH_3$); $CH_3{-}CH_2{-}COH(CH_2{-}CH_3)(CH_3)$

Назовите эти спирты.

25.2. Приведите четыре химических реакции, характеризующие свойства спирта $CH_2{=}CH{-}CH_2OH$.

25.3. При нагревании смеси пропилового и бутилового спиртов с серной кислотой можно получить три простых эфира и два углеводорода. Приведите уравнения этих реакций.

25.4. Составьте уравнения следующих реакций:

а) фенол + гидроксид кальция →

б) пропанол-1 + литий →

в) этиленгликоль + калий →

г) бутанол-1 + бромоводород →

д) фенол + азотная кислота →

25.5. Приведите: а) два способа получения этанола из этена; б) способ получения фенола из бензола; в) химическую реакцию, позволяющую отличить глицерин от пропанола-1.

25.6. Имеется вещество следующего строения:

HO–C_6H_3(–CH_3)–CH_2OH

Составьте уравнения его взаимодействия: а) с натрием; б) с гидроксидом калия. Назовите исходное вещество и продукты.

25.7. Предложите способ разделения фенола и этанола химическим путем.

26. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Альдегиды и кетоны. Гомологический ряд альдегидов. Номенклатура. Строение альдегидов и кетонов. Химические свойства. Получение альдегидов и кетонов.

Формальдегид и ацетальдегид как важнейшие представители класса альдегидов. Реакция поликонденсации. Получение фенолформальдегидной смолы.

Карбоновые кислоты. Гомологический ряд предельных одноосновных кислот. Номенклатура. Строение карбоновых кислот. Химические свойства кислот. Получение.

Реакция этерификации. Понятие о сложных эфирах. Высшие жирные кислоты. Жиры, их строение.

Альдегиды и *кетоны* – это производные углеводородов, содержащие функциональную карбонильную группу CO (*карбонил*). В альдегидах карбонильная группа связана с атомом водорода и одним радикалом, а в кетонах – с двумя радикалами. Общие формулы альдегидов и кетонов следующие:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} \text{ (альдегиды)},\quad R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R' \text{ (кетоны)}.$$

Названия распространенных веществ этого класса

Формула	Систематическое название («аль»)	Традиционное название
$HCHO$	метаналь	муравьиный альдегид, формальдегид
CH_3CHO	этаналь	уксусный альдегид, ацетальдегид
C_2H_5CHO	пропаналь	пропионовый альдегид
C_3H_7CHO	бутаналь	масляный альдегид
C_4H_9CHO	пентаналь	валериановый альдегид
$(CH_3)_2CO$	пропанон-2	диметилкетон, ацетон

Химические свойства альдегидов и кетонов обусловлены присутствием в них карбонильной группы CO: они легко вступают в реакции присоединения, окисления и конденсации. В результате присоединения водорода на никелевом катализаторе к альдегидам образуются первичные спирты:

$$CH_3CH_2CHO \xrightarrow{H_2,\ Ni} CH_3CH_2CH_2OH.$$

пропаналь — пропанол-1

При восстановлении водородом кетонов образуются вторичные спирты:

$$CH_3-CO-CH_3 \xrightarrow{H_2} CH_3-CH(OH)-CH_3$$

пропанон-2 (ацетон) — пропанол-2

Реакция присоединения гидросульфита натрия используется для выделения и очистки альдегидов, так как продукт реакции малорастворим в воде:

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + NaHSO_3 \rightarrow CH_3-CH\begin{matrix}\nearrow OH\\ \searrow SO_3Na\end{matrix}$$

этаналь — этанолсульфонат натрия

(действием разбавленных кислот такие продукты превращают в альдегиды).

Реакции окисления альдегидной группы с помощью оксида серебра(I) или гидроксида меди(II) в присутствии гидрата аммиака являются качественными реакциями на альдегидную группу (реакцию с оксидом серебра называют реакцией «серебряного зеркала»):

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + Ag_2O \rightarrow CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + 2Ag\downarrow$$

уксусный альдегид (ацетальдегид) — уксусная кислота

Окисление альдегидов проходит легко и под действием других окислителей, в частности кислорода воздуха. Кетоны сравнительно устойчивы к окислению.

Альдегиды способны участвовать в реакциях конденсации. Так, конденсация формальдегида с фенолом протекает в две стадии. Вначале образуется промежуточный продукт, являющийся фенолом и спиртом одновременно:

$$C_6H_5OH + H{-}C(=O){-}H \longrightarrow o\text{-}HOC_6H_4CH_2OH$$

фенол формальдегид

Затем промежуточный продукт реагирует с другой молекулой фенола и в результате получается продукт поликонденсации – *фенолформальдегидная смола:*

$$\ldots{-}C_6H_3(OH){-}CH_2{-}C_6H_3(OH){-}CH_2{-}C_6H_3(OH){-}\ldots$$

Общим способом получения альдегидов и кетонов является *дегидрирование* (окисление) спиртов. При дегидрировании первичных спиртов получают альдегиды, а при дегидрировании вторичных спиртов – кетоны. Обычно дегидрирование протекает при нагревании (300 °C) над мелкораздробленной медью:

а) $$CH_3{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{-H_2} CH_3{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}},$$

этанол этаналь

б) $$CH_3{-}CH(OH){-}CH_3 \xrightarrow{-H_2} CH_3{-}\underset{\|\atop O}{C}{-}CH_3.$$

пропанол-2 пропанон-2 (ацетон)

При окислении первичных спиртов сильными окислителями (перманганат калия, дихромат калия в кислотной среде) процесс трудно остановить на стадии получения альдегидов (альдегиды легко окисляются до соответствующих кислот); более подходящим окислителем является оксид

меди(II):

а) $CH_3CH_2OH \xrightarrow{CuO} CH_3CHO$
этанол — этаналь

б) $CH_3CH_2OH \xrightarrow{KMnO_4} [CH_3CHO] \xrightarrow{KMnO_4} CH_3COOH$
этанол — уксусная кислота

Ацетальдегид в промышленности получают по реакции Кучерова (см. разд. 24).

Карбоновые кислоты – это производные углеводородов, содержащие функциональную группу —COOH (карбоксил).

Названия некоторых распространенных карбоновых кислот:

Формула кислоты	Систематическое название	Традиционное название
$HCOOH$	метановая	муравьиная
CH_3COOH	этановая	уксусная
C_2H_5COOH	пропановая	пропионовая
C_3H_7COOH	бутановая	масляная
C_4H_9COOH	пентановая	валериановая
C_6H_5COOH	бензолкарбоновая	бензойная
$COOH—COOH$	этандиовая	щавелевая

Простейшие карбоновые кислоты растворимы в воде и обратимо диссоциируют в водном растворе с образованием катионов водорода:

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-.$$

Атом водорода карбоксильной группы можно заместить на металл:

а) $2CH_3COOH + Mg = Mg(CH_3COO)_2 + H_2\uparrow$,
уксусная кислота — ацетат магния

б) $2CH_3CH_2COOH + Ca(OH)_2 = Ca(CH_3CH_2COO)_2 + 2H_2O$,
пропионовая кислота — пропионат кальция

в) $2CH_3COOH + Na_2CO_3 = 2NaCH_3COO + CO_2 + H_2O$.
уксусная кислота — ацетат натрия

Важное практическое значение имеет взаимодействие карбоновых кислот со спиртами, например:

$$CH_3COOH + CH_3OH \rightleftarrows CH_3COOCH_3 + H_2O$$

Эта реакция называется *реакцией этерификации*; ее механизм был обнаружен при использовании спирта, меченного изотопом ^{18}O:

$$CH_3-C(=O)-OH + H-{}^{18}O-CH_3 \rightleftarrows CH_3-C(=O)-{}^{18}OCH_3 + H_2O\,.$$

В реакции этерификации кислота всегда отдает группу OH, а спирт – атом H (образуется вода). Реакция этерификации обратима; она лучше протекает в кислотной среде (при $pH < 7$). Обратная реакция (гидролиз) идет лучше поэтому в щелочной среде ($pH > 7$):

$$R-C(O)-OH + H-OR' \underset{pH > 7}{\overset{pH < 7}{\rightleftarrows}} R-C(O)-OR' + H_2O.$$

Продукты реакции этерификации называют *сложными эфирами*, их общая формула RCOOR'.

Названия распространенных сложных эфиров:

Формула	Систематическое название («ат»)	Традиционное название
$CH_3COOC_2H_5$	этилацетат	уксусноэтиловый эфир
$C_2H_5COOCH_3$	метилпропионат	пропионовометиловый эфир
$C_6H_5COOC_2H_5$	этилбензоат	бензойноэтиловый эфир
$HCOOC_6H_5$	фенилформиат	—

Сложные эфиры трехатомного спирта – глицерина и высших карбоновых кислот (в общем виде RCOOH, где R – это $C_{17}H_{35}$, $C_{15}H_{31}$ и др.) носят название *жиров*, например:

$$\begin{matrix} CH_2O[H \quad HO]C(=O)R \\ | \\ CHO[H + HO]C(=O)R \\ | \\ CH_2O[H \quad HO]C(=O)R \\ \text{глицерин} \quad \text{кислота} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-O-C(=O)R \\ | \\ CH-O-C(=O)R \\ | \\ CH_2-O-C(=O)R \\ \text{жир} \end{matrix} + 3H_2O$$

Мы рассмотрели следующие классы органических соединений: углеводороды, галогенопроизводные углеводородов, спирты, альдегиды, кислоты, простые и сложные эфиры. Химические свойства этих классов наглядно показывают, что между классами органических веществ имеется взаимо-

связь:

Углеводород – этан C_2H_6
↓
Галогенопроизводное – бромэтан C_2H_5Br
↓
Спирт – этанол C_2H_5OH
↓ → Простой эфир – диэтиловый эфир $(C_2H_5)_2O$
↓
Альдегид – этаналь $CH_3-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}$
↓
Кислота – уксусная кислота $CH_3-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix}$
↓
Сложный эфир – этилацетат $CH_3-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$

При переходе от углеводородов к кислотам по ряду

$$C_2H_6 \longrightarrow C_2H_5OH \longrightarrow CH_3CHO \longrightarrow CH_3COOH$$

в этих веществах увеличивается содержание кислорода. Принято говорить, что углеводороды последовательно *окисляются* в спирты, альдегиды и кислоты. Очевидно, что конечным продуктом окисления всех органических соединений будет диоксид углерода CO_2, содержащий углерод в высшей для него степени окисления (+IV). Например, для щавелевой кислоты в водном растворе:

полуреакция окисления $\quad H_2C_2O_4 - 2e^- = 2CO_2 + 2H^+$

Аналогично этиловый спирт можно окислить до уксусного альдегида:

полуреакция окисления $\quad C_2H_5OH - 2e^- = CH_3CHO + 2H^+$

Сами углеводороды можно получить из неорганических веществ, например $C + H_2 = CH_4$.

Таким образом, в природе существует взаимосвязь между неорганическими и органическими веществами.

Упражнения

26.1. Составьте схему получения этилацетата, используя только неорганические реагенты. Приведите уравнения реакций.

26.2. Приведите общие формулы альдегидов, кетонов и кислот. Объясните, какой тип гибридизации у атомных орбиталей углерода карбонильной и карбоксильной групп.

26.3. Приведите структурные формулы изомеров состава

C_3H_6O, содержащих карбонильную группу. Первое из них дает реакцию «серебряного зеркала». Оба соединения восстанавливаются до соответствующих спиртов, при дегидратации которых образуется один и тот же алкен. Составьте уравнения всех указанных реакций.

26.4. Изобразите полные структурные формулы муравьиной, уксусной, пропионовой и бензойной кислот. Назовите эти кислоты по систематической номенклатуре. Приведите уравнения электролитической диссоциации этих кислот в водном растворе. Получите бензоат кальция тремя способами.

26.5. Составьте схемы получения уксусного альдегида: а) из ацетилена, б) из этана. Приведите уравнения реакций и назовите все органические вещества.

26.6. Составьте структурные формулы следующих веществ:
а) глицериновый эфир масляной кислоты; б) пропиловый эфир пропионовой кислоты; в) натриевая соль стеариновой кислоты $C_{17}H_{35}COOH$, г) кальциевая соль щавелевой кислоты; д) метилэтилкетон; е) трифторуксусная кислота.

26.7. Определите, какие из указанных ниже веществ будут реагировать: а) с натрием; б) с гидроксидом натрия:
C_3H_7CHO, C_3H_7COOH, C_6H_5OH, $C_5H_{11}OH$, 2,2-диметилпропан, $CH_3CHOHCH_2CHO$, $(C_6H_4OH)CH_2CH_2OH$.
Составьте уравнения всех возможных реакций.

26.8. Составьте схему получения бензойной кислоты из гептана. Приведите уравнения реакций с указанием условий их протекания.

26.9. Составьте уравнения реакций, представленных следующими схемами:

а) пропан $\xrightarrow{Cl_2} \ldots \xrightarrow{NaOH} \ldots \xrightarrow{H_2SO_4,\ 180\,^{\circ}C} \ldots \xrightarrow{Br_2} \ldots$

$\ldots \xrightarrow{2NaOH} \ldots \xrightarrow{Cu(OH)_2} \ldots$

б) этан $\xrightarrow{Br_2} \ldots \xrightarrow{NaOH} \ldots \xrightarrow{Cu,\ 300\,^{\circ}C} \ldots \xrightarrow{NaHSO_3} \ldots$

Назовите все органические вещества по систематической номенклатуре.

26.10. Укажите, с помощью каких реакций можно различить пропионовую кислоту и метиловый эфир уксусной кислоты. Составьте уравнения реакций.

26.11. Составьте уравнения следующих реакций:
а) гидролиз пропилового эфира бензойной кислоты;
б) получение пропионата кальция;
в) полное сгорание пропилового спирта в кислороде;
г) этерификация уксусной кислоты с помощью 3-метилбутанола-1;
д) полимеризация метилового эфира, производного от кислоты $CH_2{=}C(CH_3)COOH$, по месту двойной связи.

26.12. Из веществ, формулы которых приведены ниже, выведите формулы отвечающих им углеводородов. Распределите углеводороды по гомологическим рядам и назовите их:

CH_3CH_2OH, $CH_2{=}CHCOOH$, $CH{\equiv}CCH_2OH$,

$CH_3CH(CH_3)CH_2COOH$, CH_3CH_2CHO,

$CH_3CBr{=}CHCH_2CH_2CH_2Br$, $CH_3C({=}CH_2)CH_2CHO$,

CH_3OH, $CH_3C{\equiv}CCH_2CHO$, $CH_3CH(CH_3)COOH$,
$CH_3CH_2CHBrCH_2CH_3$, $CH_3CH_2C{\equiv}CCHClCH_3$,
$CH_2{=}CHCH_2CH_2OH$, $CH{\equiv}CCH_2COOH$

26.13. Альдегид акролеин является продуктом окисления аллилового спирта $CH_2{=}CHCH_2OH$. При окислении акролеина образуется акриловая кислота. Добавление пропанола переводит кислоту в сложный эфир. Составьте уравнения реакций.

26.14. Предложите схему получения этилацетата из этилена. Составьте уравнения реакций веществ в структурной форме.

26.15. Предложите схему получения этилацетата из ацетилена. Уравнения реакций представьте в структурном виде.

27. УГЛЕВОДЫ. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ. АМИНЫ. АМИНОКИСЛОТЫ

Углеводы. Классификация углеводов. Глюкоза, ее строение и свойства. Фруктоза как изомер глюкозы. Сахароза и ее гидролиз. Крахмал и целлюлоза. Их строение и свойства. Применение углеводов.

Нитросоединения. Нитробензол, его получение и свойства.

Амины. Классификация и номенклатура. Строение аминов и их свойства. Ароматические амины. Анилин, его получение и применение.

Аминокислоты, их строение, свойства и значение. Белки как высокомолекулярные природные соединения. Строение белков и их свойства. Проблема химического синтеза белков.

Углеводы (сахара) – важнейшие природные соединения, состоящие из углерода, водорода и кислорода. Углеводы подразделяют на *моносахариды* и *полисахариды*. Моносахариды не подвергаются гидролизу, а полисахариды при кипячении с разбавленными растворами кислот расщепляются до моносахаридов.

Углеводы относятся к полифункциональным соединениям. В молекуле моносахарида имеются функциональные группы разных типов: группы OH (спиртовая функция) и группы CO (альдегидная или кетонная функция). Поэтому различают *альдегидоспирты* (*спиртоальдегиды, альдозы*) и *кетоспирты* (*спиртокетоны, кетозы*).

Важнейший представитель альдоз – это *глюкоза*:

$$\begin{array}{cccccccccccc} & & H & & H & & OH & & H & & & \\ & & | & & | & & | & & | & & & {/}^{O} \\ CH_2 & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & \\ | & & | & & | & & | & & | & & & \backslash_{H} \\ OH & & OH & & OH & & H & & OH & & & \end{array}$$

а представитель кетоз – *фруктоза*:

```
        H   H   OH
        |   |   |
CH2 — C — C — C — C — CH2
 |      |   |   |   ||   |
OH     OH  OH  H    O   OH
```

Глюкоза (виноградный сахар) и фруктоза (фруктовый сахар) являются структурными изомерами; их молекулярная формула $C_6H_{12}O_6$.

Глюкозу можно отличить от фруктозы так же, как и любой альдегид от кетона, – по реакции «серебряного зеркала»:

```
        H   H   OH  H                             H   H   OH  H
        |   |   |   |      O   Ag2O               |   |   |   |      O
CH2 — C — C — C — C — C<     ------> CH2 — C — C — C — C — C<
 |      |   |   |   |      H   -Ag    |      |   |   |   |      OH
OH     OH  OH  H   OH                 OH     OH  OH  H   OH
        глюкоза                               глюконовая кислота
```

Этерификация глюкозы и фруктозы (например, уксусной кислотой) приводит к образованию сложного эфира по всем пяти группам OH (OH заменяется на $OCOCH_3$).

Однако не все реакции, характерные для альдегидов, протекают с глюкозой; например, не происходит реакции присоединения с участием гидросульфита натрия. Причина в том, что молекула глюкозы может существовать в трех изомерных формах, из которых две формы (α- и β-формы) – циклические. В растворе все три формы находятся в состоянии равновесия, причем открытая (альдегидная) форма, приведенная выше, содержится в наименьшем количестве:

α-глюкоза	⇄	глюкоза	⇄	β-глюкоза
циклическая форма		альдегидная форма		циклическая форма

Циклические формы глюкозы не содержат альдегидной группы. Они отличаются друг от друга только пространственным расположением атома H и группы OH у атома углерода C_1 (рядом с кислородом в цикле):

α-глюкоза

β-глюкоза

8 1945

Дисахариды образуются из двух молекул моносахаридов путем межмолекулярной дегидратации. Так, *сахароза* $C_{12}H_{22}O_{11}$ является продуктом соединения остатков глюкозы и фруктозы за счет отщепления воды:

глюкоза + фруктоза $\xrightarrow{-H_2O}$ сахароза

При гидролизе в кислотной среде сахароза переходит вновь в моносахариды:

$$\underset{\text{сахароза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

Крахмал и *целлюлоза* (клетчатка) – продукты поликонденсации (межмолекулярной дегидратации) соответственно α- и β-форм глюкозы. Они являются полисахаридами с общей формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$. Степень полимеризации крахмала составляет 1000–6000, а целлюлозы 10000–14000. Целлюлоза – наиболее распространенное в природе (содержится в древесине) органическое вещество. Очень трудно подвергается гидролизу (HCl, >100 °C) до глюкозы.

Большое практическое значение имеют сложные эфиры целлюлозы с уксусной кислотой (их используют в производстве искусственного *ацетатного волокна* и кинофотопленок):

$$\left(C_6H_7O_2\begin{matrix}OCOCH_3\\OCOCH_3\\OCOCH_3\end{matrix}\right)_n \quad \text{и} \quad \left(C_6H_7O_2\begin{matrix}OCOCH_3\\OCOCH_3\\OH\end{matrix}\right)_n$$

триацетат целлюлозы — диацетат целлюлозы

Очень важны в народном хозяйстве азотсодержащие органические вещества. Азот может входить в органические соединения в виде нитрогруппы $—NO_2$, аминогруппы $—NH_2$ и амидогруппы (пептидной группы) $—C(O)NH_2$, причем всегда атом азота будет связан непосредственно с атомом углерода.

Нитросоединения получают при прямом нитровании предельных углеводородов азотной кислотой (давление, температура) или при нитровании ароматических углеводородов азотной кислотой в присутствии серной кислоты, например:

а) $CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{HNO_3} CH_3CH(NO_2)CH_3$

пропан → 2-нитропропан

б) $C_6H_6 \xrightarrow[-H_2O]{HNO_3} C_6H_5NO_2$

бензол → нитробензол

Восстановление нитросоединений с помощью атомарного водорода (образуется либо непосредственно в сосуде по реакции $Fe + 2HCl = FeCl_2 + 2H^0$, либо при пропускании водорода H_2 над никелевым катализатором: $H_2 = 2H^0$) позволяет получить *первичные амины* (общая формула $R—NH_2$):

$CH_3NO_2 \xrightarrow[-H_2O]{H^0} CH_3NH_2$

нитрометан → метиламин

$C_6H_5NO_2 \xrightarrow[-H_2O]{H^0} C_6H_5NH_2$ (*реакция Зинина*)

нитробензол → фениламин (анилин)

Амины можно рассматривать как органические производные аммиака NH_3. Амичы могут быть *первичными* $R—NH_2$, *вторичными* $RR'NH$ и *третичными* $RR'R''N$ в зависимости от числа атомов водорода, которые замещены на радикалы R,R' или R''. Например, первичный амин – этиламин $C_2H_5NH_2$, вторичный амин – диметиламин $(CH_3)_2NH$ и третичный амин – триэтиламин $(C_2H_5)_3N$.

Амины, как и аммиак, проявляют осно́вные свойства; они образуют в водном растворе гидраты, которые диссоциируют с образованием анионов OH^-:

$$CH_3NH_2 + H_2O = CH_2NH_2 \cdot H_2O \rightleftarrows CH_3NH_3^+ + OH^-,$$

метиламин; гидрат метиламина; катион метиламмония

а с кислотами образуют соли:

$$2C_6H_5NH_2 + H_2SO_4 = (C_6H_5NH_3)_2SO_4.$$
анилин сульфат анилиния

Ароматические амины (в которых аминогруппа связана непосредственно с бензольным кольцом) являются более слабыми основаниями, чем алкиламины, из-за взаимодействия неподеленной пары электронов атома азота с π-электронами бензольного кольца. Аминогруппа облегчает замещение водорода в бензольном кольце, например, на бром:

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[-HBr]{Br_2} C_6H_2Br_3NH_2$$

анилин 2,4,6-триброманилин

Анилин в лаборатории получают восстановлением нитробензола. Является чрезвычайно важным материалом для получения красителей (анилиновые красители).

Органические соединения, содержащие в своем составе карбоксильную группу и аминогруппу, называются *аминокислотами*; они являются основой белковых веществ:

$$NH_2-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} \qquad CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$$

аминоуксусная кислота (глицин) 2-аминопропановая кислота (аланин)

Аминокислоты проявляют свойства и кислот, и аминов. Так, они образуют соли (за счет кислотных свойств карбоксильной группы):

$$NH_2CH_2COOH + NaOH \longrightarrow Na(NH_2CH_2COO) + H_2O$$
глицин глицинат натрия

и сложные эфиры (подобно другим органическим кислотам):

$$NH_2CH_2COOH + C_2H_5OH \longrightarrow NH_2CH_2C(O)OC_2H_5 + H_2O$$
глицин этилглицинат

С более сильными (неорганическими) кислотами они проявляют свойства оснований и образуют соли за счет осно́вных свойств аминогруппы:

$$NH_2CH_2C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + HCl = \left[NH_3CH_2-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}\right]Cl$$

глицин хлорид глициния

Реакции образования глицинатов и солей глициния можно объяснить следующим образом. В водном растворе аминокислоты существуют в трех формах (на примере глицина):

глицинат-ион $H_2NCH_2COO^-$ (в щелочной среде, pH > 7)

$$OH^- \upharpoonleft\downharpoonright H_2O$$

биполярный ион (*глицин*) $[^+H_3NCH_2COO^-]$ (в нейтральной среде, pH = 7)

$$H_2O \upharpoonleft\downharpoonright H^+$$

катион глициния $[^+H_3NCH_2COOH]$ (в кислотной среде, pH < 7)

Поэтому со щелочами в реакцию вступает глицинат-ион, а с кислотами – катион глициния; равновесие смещается соответственно в сторону образования анионов или катионов.

Белки (протеины) – органические природные соединения – биополимеры, построенные из остатков аминокислот. В молекулах белков азот присутствует в виде амидогруппы —C(O)—NH— (так называемая пептидная связь C—N). Белки обязательно содержат C, H, N, O, почти всегда S, часто P и др.

При гидролизе белков получают смесь аминокислот, например:

$$NH_2CH_2-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-NH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!=O\\ \diagdown OH\end{matrix} \xrightarrow{H_2O}$$

глицилаланин

$$\rightarrow NH_2CH_2-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!=O\\ \diagdown OH\end{matrix} + NH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!=O\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

глицин аланин

По числу остатков аминокислот в молекуле белка различают *дипептиды* (приведенный выше глицилаланин), *трипептиды* и т. д. Природные белки (*протеины*) содержат от 100 до $1 \cdot 10^5$ остатков аминокислот, что отвечает относительной молекулярной массе $1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^7$ (а.е.м.).

Образование макромолекул протеинов (*биополимеров*), т. е. связывание молекул аминокислот в длинные цепи, про-

исходит при участии группы —COOH одной молекулы и группы $—NH_2$ другой молекулы:

$$-C\begin{smallmatrix} =O \\ -OH \end{smallmatrix} + \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}\!>N- \ldots \xrightarrow[-H_2O]{} -\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{N}- \ldots$$

Физиологическое значение белков трудно переоценить; не случайно их называют «носителями жизни». Белки – основной материал, из которого построен живой организм, т. е. протоплазма каждой живой клетки.

При биологическом синтезе белка в полипептидную цепь включаются остатки 20 аминокислот (в порядке, задаваемом генетическим кодом организма). Среди них есть и такие, которые не синтезируются вообще (или синтезируются в недостаточном количестве) самим организмом, они называются *незаменимыми аминокислотами* и вводятся в организм только вместе с пищей. Пищевая ценность белков различна; животные белки, имеющие более высокое содержание незаменимых аминокислот, считаются для человека более важными, чем растительные белки.

Упражнения

27.1. Составьте структурные формулы следующих веществ: а) полный эфир глюкозы и пропионовой кислоты; б) альдегидоспирт состава $C_5H_{10}O_5$; в) тетранитрометан; г) сульфат диметиламмония; д) аланинат калия; е) сульфат аланиния; ж) циклогексиламин.

27.2. Напишите уравнения следующих реакций:
а) окисление глюкозы в кислоту; б) восстановление глюкозы в спирт; в) полное сгорание пропиламина в кислороде (азот выделяется в свободном виде); г) взаимодействие дифениламина с азотной кислотой; д) восстановление нитробутана в бутиламин.

27.3. Предложите способ разделения смеси бензола, фенола и нитробензола. Составьте уравнения всех необходимых реакций.

27.4. Соединение состава $C_2H_5NO_2$ образует соли как с азотной кислотой, так и с гидроксидом бария. Напишите структурную формулу этого вещества и его изомера из другого класса. Приведите уравнения реакций солеобразования и назовите полученные продукты.

27.5. Составьте уравнения всех реакций, представленных схемой:

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{HNO_3} \ldots \xrightarrow{H_2,\ Ni} \ldots \xrightarrow{HCl} \ldots$$

Назовите все органические вещества.

Г. ХИМИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ

ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ

Для решения химических задач можно использовать два метода: метод пропорций и по расчетной формуле. Первый из них хорошо описан и проиллюстрирован в учебнике химии для средней школы. Второй метод, также упоминаемый в учебнике, но недостаточно объясненный, используется в этом пособии. Он основан на математических формулах – определениях физико-химических величин, которые содержатся в тексте пособия в пронумерованном виде.

Решение химических задач путем выведения расчетной формулы проводится в несколько этапов.

1) Записывается текст задачи и устно определяется ее тема.

Пример. Определите, какой объем (при н. у.) занимает порция углекислого газа CO_2 с массой 110 г.

Тема данной задачи – определение объема газа (при н. у.) по известной массе порции этого газа.

2) Составляется условие задачи; вводятся буквенные обозначения физических величин, причем вначале указывается величина, подлежащая определению, а затем – заданные величины.

В нашем примере:

$V_{CO_2} = ?$ (н. у.)

$m_{CO_2} = 110$ г

3) Составляется химическая формула или уравнение реакции, на основе которых будет решаться данная задача (если о них говорится в условии задачи).

В нашем примере уравнения реакции нет.

4) Решается задача в общем виде, т. е. выводится математическая расчетная формула на основе известных из материала данной и предыдущих тем закономерностей.

В нашем примере используются два уравнения, а именно связь между объемом газа и его количеством – уравнение (4) и связь между массой газа и его количеством – уравнение (2):

$n_{CO_2} = V_{CO_2}/V_M$ и $n_{CO_2} = m_{CO_2}/M_{CO_2}$.

Решая эту систему уравнений относительно V_{CO_2}, получаем:

$V_{CO_2} = V_M m_{CO_2}/M_{CO_2}$.

5) Выведенная расчетная формула проверяется на соответствие единиц. В случае необходимости вносятся уточнения в данные задачи.

В нашем примере имеем: V_M выражается в л/моль, m_{CO_2} – в г и M_{CO_2} – в г/моль, откуда получаем, что V_{CO_2} выразится в л, т.е. формула верна.

6) Условие задачи (пункт 2) дополняется теми данными, которые в задачах обычно не даются (но требуются для расчета в соответствии с выведенной формулой), поскольку эти данные можно получить из уравнения реакции (стехиометрические коэффициенты), из Периодической системы (относительные атомные массы, относительные молекулярные массы, молярные массы) или из справочных таблиц (число Авогадро и молярный объем газа при н.у. должны быть известны по памяти).

В нашем примере среди данных задачи отсутствуют значения $V_M = 22{,}4$ л/моль (н.у.) и $M_{CO_2} = 44$ г/моль. Вносим эти данные в условие задачи.

7) Проводится подстановка значений всех величин в расчетную формулу (не нарушая порядка их расположения и опуская единицы) и сам расчет; к полученному значению искомой величины добавляется ее единица измерения.

Наш пример:

$$V_{CO_2} = V_M m_{CO_2}/M_{CO_2} = 22{,}4 \cdot 110/44 = 56{,}0 \text{ л (н. у.)}$$

8) Записывается ответ задачи, причем он должен быть полным.

Ответ. Порция углекислого газа с массой 110 г занимает при н.у. объем 56,0 л.

РАЗДЕЛ 1

Типовые задачи

1. Определите число молекул H_2 в 0,25 моль водорода H_2.

$N_{H_2} = ?$	В решении используется уравнение (1)
$n_{H_2} = 0{,}25$ моль	$N_{H_2} = n_{H_2} N_A = 0{,}25 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} =$
$N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$	$= 1{,}5 \cdot 10^{23}$ (молекул).

Ответ. В 0,25 моль водорода H_2 содержится $1{,}5 \cdot 10^{23}$ молекул H_2.

2. Определите массу хлороводорода HCl, взятого в количестве 2 моль.

$m_{HCl} = ?$	В решении используется уравнение (2)
$n_{HCl} = 2$ моль	$m_{HCl} = M_{HCl} n_{HCl} = 36{,}5 \cdot 2 = 73$ г.
$M_{HCl} = 36{,}5$ г/моль	

Ответ. Масса 2 моль HCl составляет 73 г.

3. Определите число молекул H_2SO_4 в 0,98 г серной кислоты.

$N_{H_2SO_4} = ?$	В решении используются уравнения (1) и (2)
$m_{H_2SO_4} = 0{,}98$ г	$N_{H_2SO_4} = N_A n_{H_2SO_4} = N_A \dfrac{m_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}} =$
$N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$	$= 6{,}02 \cdot 10^{23} \times 0{,}98/98 = 6{,}02 \cdot 10^{21}$
$M_{H_2SO_4} = 98$ г/моль	(молекул).

Ответ. В 0,98 г серной кислоты содержится $6{,}02 \cdot 10^{21}$ молекул H_2SO_4.

4. Определите молярную массу некоторого вещества B, если абсолютная масса одной молекулы B составляет $5{,}32 \cdot 10^{-23}$ г.

$M_B = ?$	В решении используется уравнение (3)
$m_{мол.\,B} = 5{,}32 \cdot 10^{-23}$ г	$M_B = N_A\, m_{мол.\,B} = 6{,}02 \cdot 10^{23} \times$
$N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$	$\times\ 5{,}32 \cdot 10^{-23} = 32$ г/моль.

Ответ. Молярная масса вещества B равна $M_B = 32$ г/моль.

Задачи для самостоятельного решения

1.1. Определите массу порций веществ: 4 моль CO_2, 0,14 моль NH_3, 5 моль Cl_2, 2,5 моль $AlCl_3$, 10,2 моль CH_4.

1.2. Определите, какое количество вещества содержат: 12,9 г HNO_3, 710 г HCl, 200 г MnO_2, 60 г Cl_2, 3,1 г $Ca_3(PO_4)_2$.

1.3. Определите, какое число молекул содержат: 1,25 моль O_2, 680 г NH_3, 13,2 моль H_2, 4,5 кг SO_2, 0,055 моль H_2O.

1.4. Рассчитайте абсолютную массу одной молекулы Br_2, CO_2, NH_3, H_2SO_4, H_2O, I_2.

1.5. Одинаковое ли число молекул содержится в 1 г O_2, 1 г H_2 и 1 г CO_2? Ответ подтвердите расчетом.

1.6. Определите количество и массу веществ, в порциях которых содержится:

а) $3 \cdot 10^{22}$ молекул O_2, в) $4 \cdot 10^{23}$ молекул CO_2,
б) $6 \cdot 10^{21}$ молекул NH_3, г) $1{,}2 \cdot 10^{24}$ молекул N_2.

Рассчитайте также массу одной молекулы каждого вещества.

1.7. Определите количество вещества и число молекул для следующих порций: а) 3,55 г Cl_2, б) 31,1 г HNO_3.

1.8. Вычислите массу 5,2 моль вещества состава Fe_2Cl_6. Какое число молекул содержится в этой порции?

1.9. Вычислите массу вещества, содержащую $2{,}41 \cdot 10^{19}$ молекул P_4O_{10}. Какое число атомов фосфора и кислорода находится в этой порции?

1.10. Определите количество вещества и массу порции бутана C_4H_{10}, содержащей $2{,}4 \cdot 10^{21}$ атомов углерода. Какова масса одной молекулы бутана?

1.11. Рассчитайте, какое число атомов кислорода и водорода находится в 4,375 г кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

РАЗДЕЛ 2

Типовые задачи

1. Составьте молекулярную формулу вещества с названием:

сульфат алюмииия.

Катион: алюминий Al^{3+}	Искомая формула $(Al^{3+})_x(SO_4^{2-})_y$
Анион: сульфат SO_4^{2-}	$x = 2,\ y = 3$

Молекулярная формула $Al_2(SO_4)_3$

Ответ. Молекулярная формула сульфата алюминия будет $Al_2(SO_4)_3$.

Пояснения к решению.

1) Пользуясь сводкой катионов и анионов, выпишем химический символ катиона алюминия и формулу сульфат-иона:

$Al^{3+} | SO_4^{2-}$

и проверим соблюдение закона сохранения заряда: $+3 - 2 = +1$ (электронейтральность отсутствует).

2) Подберем дополнительные множители, позволяющие обеспечить электронейтральность формульной единицы:

$(Al^{3+})_x(SO_4^{2-})_y$ и $x = 2,\ y = 3$.

3) Запишем молекулярную формулу сульфата алюминия, опуская все заряды и скобки у простых ионов (в данном случае у катиона алюминия):

$Al_2(SO_4)_3$.

2. Определите, какой объем (при н. у.) занимает порция углекислого газа CO_2 с массой 110 г.

$V_{CO_2} = ?$ (н. у.)	В решении используются уравнения (4) и (2)
$m_{CO_2} = 110$ г	$V_{CO_2} = V_M n_{CO_2} = V_M m_{CO_2}/M_{CO_2} =$
$V_M = 22{,}4$ л/моль (н. у.)	$= 22{,}4 \cdot 110/44 = 56{,}0$ л.
$M_{CO_2} = 44$ г/моль	

Ответ. Порция углекислого газа CO_2 с массой 110 г занимает объем 56,0 л (при н. у.).

3. Определите объем, который занимает (при н. у.) порция газа В,

если в этой порции содержится $2{,}69 \cdot 10^{22}$ молекул В.

$V_B = ?$ (н. у.)	В решении используются уравнения (4) и (1)
$N_B = 2{,}69 \cdot 10^{22}$ (молекул)	$V_B = V_M n_B = V_M N_B / N_A =$
$V_M = 22{,}4$ л/моль (н. у.)	$= 22{,}4 \cdot 2{,}69 \cdot 10^{22} / 6{,}02 \cdot 10^{23} = 1{,}0$ л.
$N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$	

Ответ. Порция газа В, содержащая $2{,}69 \cdot 10^{22}$ молекул В, занимает объем 1 л при н. у.

4. Определите молярную массу неизвестного газа В, если его относительная плотность по водороду равна 32.

$M_B = ?$	В решении используется уравнение (5)
$D_{H_2} = 32$	$M_B = 2D_{H_2} = 2 \cdot 32 = 64$ г/моль.

Ответ. Молярная масса газа В равна 64 г/моль.

5. Определите массовые доли углерода С и серы S в некотором соединении углерода с серой, если 15,2 г его содержат 2,4 г углерода.

$w_C = ?$	В решении используются уравнения (7), (8), (10) и (11)
$w_S = ?$	$w_C = \dfrac{m_C}{m_{вещ}} = 2{,}4/15{,}2 = 0{,}158;$
$m_{вещ} = 15{,}2$ г	$w_S = 1 - w_C = 1 - 0{,}158 = 0{,}842.$
$m_C = 2{,}4$ г	

Ответ. В данном соединении углерода с серой массовые доли углерода и серы равны 0,158 и 0,842 соответственно.

6. Определите массовые доли (в процентах) железа Fe и кислорода O в соединении Fe_3O_4.

$w_{Fe}\,\% = ?$	В решении используются уравнения (9), (10) и (11)
$w_O\,\% = ?$	$w_{Fe}\,\% = 100\ w_{Fe} = 100 \cdot 3\ M_{Fe}/M_{Fe_3O_4} =$
$M_{Fe} = 56$ г/моль	$= 100 \cdot 3 \cdot 56/232 = 72{,}4\%;$
$M_{Fe_3O_4} = 232$ г/моль	$w_O = 100\% - w_{Fe}\,\% =$
	$= 100\% - 72{,}4\% = 27{,}6\%.$

Ответ. Процентное содержание элементов в Fe_3O_4 составляет 72,4% (Fe) и 27,6% (O).

7. Определите массу алюминия Al в 20,4 г оксида алюминия Al_2O_3.

$m_{Al} = ?$	В решении используются уравнения (7) и (9)
$m_{Al_2O_3} = 20{,}4$ г	$m_{Al} = m_{Al_2O_3}\ w_{Al} =$
$M_{Al} = 27$ г/моль	$= m_{Al_2O_3}\ 2M_{Al}/M_{Al_2O_3} =$
$M_{Al_2O_3} = 102$ г/моль	$= 20{,}4 \cdot 2 \cdot 27/102 = 10{,}8$ г.

Ответ. В 20,4 г Al_2O_3 содержится 10,8 г алюминия Al.

8. Составьте молекулярную формулу соединения марганца Mn с кислородом O, если известно, что массовая доля марганца в нем

равна 0,496, а массовая доля кислорода 0,505.

$x, y = ?$	В решении используется уравнение (12)
$w_{Mn} = 0{,}496$	Искомая формула Mn_xO_y
$w_O = 0{,}505$	$\dfrac{x}{y} = \dfrac{w_{Mn} M_O}{w_O M_{Mn}} = 0{,}496 \cdot 16/0{,}505 \cdot 55 =$
$M_{Mn} = 55$ г/моль	$= 286/1000 = 1/3{,}50 = 2/7;$
$M_O = 16$ г/моль	

Молекулярная формула Mn_2O_7.

Ответ. Молекулярная формула данного соединения марганца с кислородом будет Mn_2O_7.

9. Определите молекулярную формулу соединения $H_xP_yO_z$, если известно, что $w_H = 0{,}022$, $w_P = 0{,}348$ и $w_O = 0{,}630$.

$x, y, z = ?$	В решении используется уравнение (14)
$w_H = 0{,}022$	Искомая формула $H_xP_yO_z$
$w_P = 0{,}348$	$x:y:z = \dfrac{w_H}{M_H}:\dfrac{w_P}{M_P}:\dfrac{w_O}{M_O} = 0{,}022/1:0{,}348/31:$
$w_O = 0{,}630$	$:0{,}630/16 = 0{,}022:0{,}011:0{,}039 = 22:11:39 =$
$M_H = 1$ г/моль	$= 2:1:3{,}55 \approx 4:2:7;\ x = 4,\ y = 2,\ z = 7.$
$M_P = 31$ г/моль	
$M_O = 16$ г/моль	

Молекулярная формула $H_4P_2O_7$.

Ответ. Молекулярная формула данного соединения будет $H_4P_2O_7$.

10. Составьте истинную формулу соединения $(Al_xCl_y)_z$, содержащего 20,2% Al и 79,8% Cl, если известно, что плотность его пара по воздуху равна 9,31.

$x, y = ?$	В решении используются уравнения (13) и (15)
$z = ?$	Искомая формула $(Al_xCl_y)_z$
$w_{Al}\% = 20{,}2\%$	$\dfrac{x}{y} = \dfrac{w_{Al}\% \cdot M_{Cl}}{w_{Cl}\% \cdot M_{Al}} =$
$w_{Cl}\% = 79{,}8\%$	$= 20{,}2 \cdot 35{,}5/79{,}8 \cdot 27 = 0{,}333 \approx 1/3;\ x = 1,$
$M_{Al} = 27$ г/моль	$y = 3;\ (AlCl_3)_z;\ z = \dfrac{M_{(Al_xCl_y)_z}}{M_{Al_xCl_y}} = \dfrac{29D_{возд}}{xM_{Al} + yM_{Cl}} =$
$M_{Cl} = 35{,}5$ г/моль	$= 29 \cdot 9{,}31/27 + 3 \cdot 35{,}5 = 267{,}09/133{,}5 = 2{,}02 \approx$
$D_{возд} = 9{,}31$	$\approx 2;\ (AlCl_3)_2$, или Al_2Cl_6.

Ответ. Истинная формула соединения $(AlCl_3)_2$ или Al_2Cl_6.

11. Рассчитайте массовые доли P_2O_5 и H_2O в соединении $H_4P_2O_7$.

$w_{P_2O_5} = ?$	В решении используются уравнения (9) и (8)
$w_{H_2O} = ?$	$H_4P_2O_7 = (P_2O_5)_1(H_2O)_2$
$M_{P_2O_5} = 142$ г/моль	$w_{P_2O_5} = 1 \cdot M_{P_2O_5}/M_{(P_2O_5)(H_2O)_2} =$
$M_{H_4P_2O_7} = 178$ г/моль	$= 1 \cdot 142/178 = 0{,}798$; $w_{H_2O} = 1 - w_{P_2O_5} =$
	$= 1 - 0{,}798 = 0{,}202.$

Ответ. Массовые доли P_2O_5 и H_2O в $H_4P_2O_7$ равны 0,798 и 0,202 соответственно.

12. Определите молекулярную формулу соединения $(CaO)_x(P_2O_5)_y$, если в нем $w_{CaO} = 0{,}542$ и $w_{P_2O_5} = 0{,}458$.

$x, y = ?$	В решении используется уравнение (12)
$w_{CaO} = 0{,}542$	
$w_{P_2O_5} = 0{,}458$	Искомая формула $(CaO)_x(P_2O_5)_y$
$M_{P_2O_5} = 142$ г/моль	$x/y = w_{CaO}\ M_{P_2O_5}/w_{P_2O_5}\ M_{CaO} =$
$M_{CaO} = 56$ г/моль	$= 0{,}542 \cdot 142/0{,}458 \cdot 56 = 3/1.$

Молекулярная формула $(CaO)_3(P_2O_5)$, или $Ca_3(PO_4)_2$.

Ответ. Молекулярная формула данного соединения $Ca_3(PO_4)_2$.

Задачи для самостоятельного решения

2.1. Определите, какой объем (при н.у.) занимают 4,5 моль O_2, 3,2 моль NH_3, 1,5 моль SO_2, 0,75 моль NO, 2,25 моль CH_4.

2.2. Определите, какой объем (при н.у.) будут занимать порции следующих газов: 80 г O_2, 3 г NO, 88 г CO_2.

2.3. Рассчитайте число молекул H_2 в 0,001 л (н.у.) этого газа.

2.4. В каком объеме Cl_2 (при н.у.) число молекул равно $1 \cdot 10^{24}$? Какова масса этой порции газа?

2.5. Какой объем (при н.у.) занимает порция бутана C_4H_{10}, содержащая $2{,}4 \cdot 10^{24}$ атомов углерода?

2.6. Определите массу 20 л Cl_2 (н.у.).

2.7. Масса 11,2 л (н.у.) смеси газов H_2 и CO_2 равна 20,75 л. Определите количество вещества и массу для каждого газа в смеси.

2.8. Масса 30 л (н.у.) смеси CO и CO_2 равна 54,36 г. Определите объем каждого газа в смеси.

2.9. Рассчитайте плотность по водороду и по воздуху, а также массу 1 л (при н.у.) для следующих газов: NO, CO_2, H_2S.

2.10. Масса 0,25 л газа (при н.у.) равна 0,893 г. Определите молярную массу этого газа, его плотность по водороду и по воздуху.

2.11. Рассчитайте массовые доли элементов в соединениях: а) CO_2, б) H_2S, в) $CaCl_2$.

2.12. Рассчитайте массовые доли (в процентах) всех элементов в соединениях: а) $(CuOH)_2CO_3$, б) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, в) $AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

2.13. Составьте молекулярные формулы веществ со следую-

щими массовыми долями элементов: а) 0,5 S (второй элемент – O); б) 0,824 N (второй элемент – H), в) 0,3 N (второй элемент – O).

2.14. Определите массовые доли элементов (в процентах) Al_2O_3 и H_2O в гидроксиде алюминия $Al(OH)_3$.

2.15. Определите молекулярную формулу вещества $(Na_2O)_x(SiO_2)_y$, если в нем массовая доля Na_2O равна 0,674.

2.16. Составьте истинную формулу вещества $(C_xH_yCl_z)_q$, если известно, что массовые доли углерода и водорода в нем равны 0,378 и 0,063 соответственно, а плотность его пара по водороду 63,42.

2.17. Некоторое соединение углерода с азотом имеет массовую долю углерода 46,15%. Плотность пара соединения по воздуху равна 1,79. Определите истинную формулу соединения.

2.18. Определите состав молекулы белого фосфора P_x, если плотность его пара по водороду равна 62.

2.19. Масса молекулы твердой серы S_x составляет $4{,}26 \cdot 10^{-22}$ г, а масса атома серы $5{,}32 \cdot 10^{-23}$ г. Найдите состав молекулы серы.

РАЗДЕЛ 3

Типовые задачи

1. Определите количества реагентов, необходимые для получения 0,72 моль хлорида железа(III) $FeCl_3$ по реакции между Fe_2O_3 и HCl.

$n_{Fe_2O_3} = ?$	В решении используется уравнение (16)
$n_{HCl} = ?$	$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$
$n_{FeCl_3} = 0{,}72$ моль	$n_{Fe_2O_3} = an_{FeCl_3}/c = 1 \cdot 0{,}72/2 = 0{,}36$ моль;
$a = 1\ (Fe_2O_3)$	$n_{HCl} = bn_{FeCl_3}/c = 6 \cdot 0{,}72/2 = 2{,}16$ моль.
$b = 6\ (HCl)$	
$c = 2\ (FeCl_3)$	

Ответ. Для получения 0,72 моль $FeCl_3$ необходимо взять 0,36 моль Fe_2O_3 и 2,16 моль HCl.

2. Определите массу гидроксида алюминия $Al(OH)_3$, необходимую для получения 73,5 г сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ по реакции между $Al(OH)_3$ и серной кислотой H_2SO_4.

$m_{Al(OH)_3} = ?$	В решении используется уравнение (17)
$m_{Al_2(SO_4)_3} = 73{,}5$ г	$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$
$a = 2[Al(OH)_3]$	$m_{Al(OH)_3} = \dfrac{am_{Al_2(SO_4)_3} M_{Al(OH)_3}}{bM_{Al_2(SO_4)_3}} =$
$M_{Al(OH)_3} = 78$ г/моль	$= 2 \cdot 73{,}5 \cdot 78/1 \cdot 342 = 33{,}5$ г.
$b = 1[Al_2(SO_4)_3]$	
$M_{Al_2(SO_4)_3} = 342$ г/моль	

Ответ. Для получения 73,5 г $Al_2(SO_4)_3$ берут 33,5 г $Al(OH)_3$.

3. Определите объем кислорода O_2 (при н.у.), собранный при разложении 147,6 г оксида ртути(II) HgO.

$V_{O_2} = ?$ (н.у.)
$m_{HgO} = 147{,}6$ г
$b = 1\ (O_2)$
$V_M = 22{,}4$ л/моль
$a = 2\ (HgO)$
$M_{HgO} = 217$ г/моль

В решении используется уравнение (18)

$2HgO = 2Hg + O_{2(г)}$

$V_{O_2} = \dfrac{bm_{HgO}V_M}{aM_{HgO}} =$

$= 1 \cdot 147{,}6 \cdot 22{,}4/2 \cdot 217 = 7{,}62$ л.

Ответ. При разложении 147,6 г HgO получается 7,62 л O_2 (н.у.).

4. Определите объем аммиака NH_3 (при н.у.), который можно получить из 0,68 л азота N_2 по реакции N_2 с H_2, если практический выход составляет 43%.

$V_{пр\,NH_3} = ?$
$V_{N_2} = 0{,}68$ л
$b = 2(NH_3)$
$a = 1(N_2)$
$\eta_{NH_3}\,\% = 43\%$

В решении используются уравнения (21) и (18)

$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

$V_{пр\,NH_3} = V_{теор.NH_3}\,\eta_{NH_3} =$

$= \dfrac{bV_{N_2}\,\eta_{NH_3}\,\%}{a \cdot 100} =$

$= 2 \cdot 0{,}68 \cdot 43/1 \cdot 100 = 0{,}59$ л.

Ответ. В данных условиях можно получить 0,59 л NH_3.

5. Смешивают растворы, содержащие 0,125 моль сульфата железа(III) и 0,48 моль хлорида бария. Определите, какой реагент и в каком количестве взят в избытке. Рассчитайте также массу продукта, выпавшего в осадок.

Что в избытке – А или В?
$n_{изб} = ?$ (А или В)
$m_C = ?$
$n_{общ.A} = 0{,}125$ моль
$n_{общ.B} = 0{,}48$ моль
$a = 1\,[Fe_2(SO_4)_3]$
$b = 3\,(BaCl_2)$
$c = 3(BaSO_4)$
$M_C = 233$ г/моль

В решении используются уравнения (2), (16), (19) и (20)

$Fe_2(SO_4)_3 + 3BaCl_2 = 2FeCl_3 + 3BaSO_4\downarrow$
(А) (В) (С)

$n_{общ.A}/a = 0{,}125/1 = 0{,}125$ моль,

$n_{общ.B}/b = 0{,}48/3 = 0{,}16$ моль $>$

$> 0{,}125$ моль.

В избытке – $BaCl_2$, расчет ведется по реагенту в недостатке – $Fe_2(SO_4)_3$:

$n_{изб.B} = n_{общ.B} - n_B = n_{общ.B} - bn_{общ.A}/a =$

$= 0{,}48 - 3 \cdot 0{,}125/1 = 0{,}105$ моль,

$m_C = n_C M_C = cn_{общ.A} M_C/a =$

$= 3 \cdot 0{,}125 \cdot 233/1 = 87$ г.

Ответ. Взят избыток $BaCl_2$ в количестве 0,105 моль, масса осадка $BaSO_4$ равна 87 г.

6. Определите массовую долю (в процентах) основного вещества в техническом карбиде кальция CaC_2, есл при полном разложении водой его навески в 640 г образовалось 196 л ацетилена C_2H_2 (при н.у.).

$w_{CaC_2}\% = ?$
$m_{нав} = 640$ г
$V_{C_2H_2} = 196$ л
$a = 1 (CaC_2)$
$M_{CaC_2} = 64$ г/моль
$b = 1 (C_2H_2)$
$V_M = 22{,}4$ л/моль

В решении используются уравнения (23), (22) и (18)

$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2\uparrow + Ca(OH)_2$$

$$w_{CaC_2}\% = 100\, w_{CaC_2} = 100\, m_{CaC_2}/m_{нав} = 100\,\frac{aV_{C_2H_2}\, M_{CaC_2}}{b\, V_M\, m_{нав}} = \frac{1\cdot 100\cdot 196\cdot 64}{1\cdot 22{,}4\cdot 640} = 87{,}5\%.$$

Ответ. Массовая доля вещества CaC_2 в техническом продукте составляет 87,5%.

Задачи для самостоятельного решения

3.1. Определите количество вещества в навеске оксида хрома(III), затраченного на получение 21,4 г диоксохромата(III) натрия по реакции

$$Cr_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaCrO_2 + CO_2.$$

Рассчитайте также объем выделившегося газа (при н.у.).

3.2. Рассчитайте объем воды, необходимый для проведения реакции по схеме

$$Al_4C_3 + H_2O \longrightarrow Al(OH)_3\downarrow + CH_4\uparrow,$$

если имеется 100 г реагента Al_4C_3. Плотность воды равна 0,998 г/мл.

3.3. Рассчитайте массу гидроксида алюминия и объем сероводорода (при н.у.), полученных при взаимодействии 50 г сульфида алюминия с избытком воды.

3.4. Пероксид натрия в количестве 0,25 моль полностью вступил в реакцию

$$2Na_2O_2 + 2H_2O = 4NaOH + O_2\uparrow.$$

Определите массу образовавшейся щелочи и объем выделившегося кислорода (при н.у.).

3.5. При взаимодействии карбоната калия с хлороводородом образуются хлорид калия, диоксид углерода и вода. Определите количество хлорида калия и объем диоксида углерода (при н.у.), которые образуются из 24,82 г хлороводорода.

3.6. При горении аммиака в кислороде образуются азот N_2 и водяной пар. Определите общий объем продуктов этой реакции (при н.у.), если в нее вступило 12,35 л аммиака.

3.7. При сгорании фосфора в кислороде O_2 образуется оксид фосфора(V) P_4O_{10}. Известно, что до реакции навеска фосфора была 8,68 г и имелось 10 л O_2 (при н.у.). Определите: а) какое вещество и в каком количестве было в избытке; б) какова масса образовавшегося P_4O_{10}.

3.8. Взаимодействие оксида железа(III) Fe_2O_3 с монооксидом углерода CO приводит к получению железа и выделению углекислого газа CO_2. В результате реакции получено 5,73 г железа. Рассчитайте: а) практический выход железа, если в реакцию вступило

и полностью прореагировало 9,84 г Fe_2O_3; б) объем полученного CO_2 (при н.у.).

3.9. Разложение 15,38 г хлората калия $KClO_3$ привело к образованию хлорида калия и некоторого объема кислорода (при н.у.), который был полностью использован для сжигания серы. Получено 3,89 л диоксида серы SO_2. Определите: а) практический выход кислорода при разложении $KClO_3$; б) количество серы, затраченной на сжигание.

3.10. Определите массовую долю (в процентах) углерода в стали (сплаве железа с углеродом), если при сжигании навески стали массой 10 г в токе кислорода собрано 0,28 л CO_2 (при н.у.).

3.11. Определите массовую долю основного вещества в образце мрамора (природного карбоната кальция), если при термическом разложении его навески массой 7,35 г выделилось 1,52 л диоксида углерода (н.у.).

3.12. При разложении 126 г природного карбоната магния образовалось 55 г оксида магния. Определите массовую долю (в процентах) основного вещества в реагенте, количество и объем газообразного продукта (при н.у.).

3.13. После проведения реакции по схеме

$$Mg_3N_2 + NH_4Cl \longrightarrow NH_3 + MgCl_2$$

собрано 32 л аммиака (при н.у.). Определите суммарную массу исходных веществ, вступивших в реакцию.

3.14. В 0,75 л воды вносят 1670 г I_2O_5. Протекает реакция

$$I_2O_5 + H_2O = 2HIO_3.$$

Определите объем непрореагировавшей воды (плотность воды 1 г/мл).

3.15. Окисление газообразного полифосфора P_n избытком кислорода приводит к получению 2,5 моль P_2O_5. Установите истинную формулу полифосфора, а также количество этого вещества и его массу, вступившие в реакцию, если плотность P_n по кислороду равна 3,88.

РАЗДЕЛ 4

Типовые задачи

1. Определите скорость химической реакции между атомным азотом и атомным кислородом, если через 51 с после начала реакции молярная концентрация азота была 0,52 моль/л, а через 98 с стала 0,41 моль/л. Продуктом реакции является оксид азота(II).

$v = ?$ $c'_N = 0,52$ моль/л $c''_N = 0,41$ моль/л $\tau_1 = 51$ с $\tau_2 = 98$ с	В решении используется уравнение (24). $N + O = NO$ $v = \frac{\Delta c_N}{\Delta \tau} = \frac{c'_N - c''_N}{\tau_2 - \tau_1} =$ $= \frac{0,52 - 0,41}{98 - 51} = 2,34 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с)

Ответ. Скорость данной реакции равна $2,34 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с).

2. Рассчитайте значение константы скорости реакции $SO_2 + O = SO_3$, если при концентрациях SO_2 и O, равных соответственно 0,25 моль/л и 0,56 моль/л, скорость реакции равна $2,78 \times 10^{-3}$ моль/(л·с).

$k = ?$	В решении используется уравнение (25).
$c_{SO_2} = 0,25$ моль/л	$SO_2 + O = SO_3$
$c_O = 0,56$ моль/л	$k = v/c_{SO_2} c_O =$
$v = 2,78 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с)	$= \dfrac{2,78 \cdot 10^{-3}}{0,25 \cdot 0,56} = 0,02$ л/(моль·с)

Ответ. Константа скорости равна 0,02 л/(моль·с).

3. Рассчитайте, во сколько раз увеличится скорость реакции $H_2 + O = H_2O$, если концентрации реагентов увеличить в 3 раза.

$v''/v' = ?$	В решении используется уравнение (25).
$c''_{H_2} = 3c'_{H_2}$	$H_2 + O = H_2O$
$c''_O = 3c'_O$	$\dfrac{v''}{v'} = \dfrac{k(c''_{H_2})(c''_O)}{k(c'_{H_2})(c'_O)} = \dfrac{(3c'_{H_2})(3c'_O)}{(c'_{H_2})(c'_O)} = 9$

Ответ. При увеличении концентраций реагентов в 3 раза скорость реакции увеличивается в 9 раз.

Задачи для самостоятельного решения

4.1. Определите скорость реакции $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$, если через 1 мин 20 с после ее начала концентрация H_2O была 0,24 моль/л, а через 2 мин 0,7 с она стала 0,28 моль/л.

4.2. Рассчитайте значение константы скорости реакции $C_{(т)} + H_2O = CO + H_2$, если при концентрации 0,025 моль/л H_2O скорость реакции составляет $5,37 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с).

4.3. Определите, во сколько раз увеличится скорость реакции $H_2 + I_2 = 2HI$, если концентрацию H_2 увеличить в 2 раза, а концентрацию I_2 увеличить в 4 раза.

4.4. Напишите для химической реакции

$$FeO_{(т)} + CO \rightleftarrows Fe_{(т)} + CO_2 + Q$$

выражение кинетического закона действующих масс для прямой и обратной реакций и определите, во сколько раз изменится скорость обратной реакции, если концентрацию CO_2 уменьшить в 5 раз. Напишите также выражение для равновесного закона действующих масс и укажите, сдвинется ли состояние равновесия и в какую сторону: а) при понижении температуры; б) при увеличении давления; в) при увеличении концентрации CO_2; г) при уменьшении концентрации Fe.

РАЗДЕЛ 7

Типовые задачи

1. Определите массу воды, содержащуюся в 185,3 г кристаллогидрата (кр) состава $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

$m_{кр.H_2O} = ?$
$m_{кр} = 185{,}3$ г
$M_{H_2O} = 18$ г/моль
$M_{кр} = 286$ г/моль
$n_{кр.H_2O} = 10$ моль
$n_{кр} = 1$ моль

В решении используется уравнение (32).

$$m_{кр.H_2O} = \frac{m_{кр} n_{кр.H_2O} M_{H_2O}}{n_{кр} M_{кр}} = \frac{185{,}3 \cdot 10 \cdot 18}{1 \cdot 286} = 116{,}6 \text{ г}$$

Ответ. В 185,3 г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ содержится 116,6 г H_2O.

2. Определите массы кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и воды, иеобходимые для приготовления 400 г 10%-го раствора сульфата меди(II).

$m_{кр} = ?$
$m_{H_2O} = ?$
$m_{(р)} = 400$
$w_{CuSO_4} = 0{,}1$
$M_{кр} = 250$ г/моль
$n_{кр} = 1$ моль
$M_{CuSO_4} = 160$ г/моль
$n_{CuSO_4} = 1$ моль

В решении используются уравиения (26), (32) и (33).

$$m_{кр} = \frac{n_{кр} M_{кр} m_{CuSO_4}}{n_{CuSO_4} M_{CuSO_4}} = \frac{n_{кр} M_{кр} w_{CuSO_4} m_{(р)}}{n_{CuSO_4} M_{CuSO_4}} = \frac{1 \cdot 250 \cdot 0{,}1 \cdot 400}{1 \cdot 160} = 62{,}5 \text{ г};$$

$$m_{H_2O} = m_{(р)} - m_{кр} = 400 - 62{,}5 = 337{,}5 \text{ г}$$

Ответ. Для приготовления данного раствора надо взять 62,5 г кристаллогидрата и 337,5 г воды.

3. Вычислите моляриую концентрацию азотной кислоты в 12,65%-ом растворе с плотностью 1070 г/л.

$c_{HNO_3} = ?$
$w_{HNO_3} = 0{,}1265$
$\rho_{(р)} = 1070$ г/л
$M_{HNO_3} = 63$ г/моль

В решении используются уравнения (28), (29), (26) и (2).

$$c_{HNO_3} = \frac{n_{HNO_3}}{V_{(р)}} = \frac{m_{HNO_3} \rho_{(р)}}{M_{HNO_3} m_{(р)}} = \frac{w_{HNO_3} \rho_{(р)}}{M_{HNO_3}} = \frac{0{,}1265 \cdot 1070}{63} = 2{,}15 \text{ моль/л}$$

Ответ. В даниом растворе молярная концентрация HNO_3 равна 2,15 моль/л.

4. Имеется 0,5 л 50,5%-го раствора H_2SO_4 с плотностью 1400 г/л. Определите, до какого объема иадо разбавить водой этот

раствор, чтобы получить 7,7%-ый раствор с плотностью 1050 г/л.

$V'_{(p)} = ?$
$V''_{(p)} = 0{,}5$ л
$\rho''_{(p)} = 1400$ г/л
$\rho'_{(p)} = 1050$ г/л
$w''_{H_2SO_4} = 0{,}505$
$w'_{H_2SO_4} = 0{,}077$

В решении используются уравнения (26), (29) и (30).

$$V'_{(p)} = \frac{m'_{(p)}}{\rho'_{(p)}} = \frac{w''_{H_2SO_4} m''_{(p)}}{w'_{H_2SO_4} \rho'_{(p)}} = \frac{w''_{H_2SO_4} V''_{(p)} \rho''_{(p)}}{w'_{H_2SO_4} \rho'_{(p)}} = \frac{0{,}505 \cdot 0{,}5 \cdot 1400}{0{,}077 \cdot 1050} = 4{,}37 \text{ л.}$$

Ответ. Объем разбавленного раствора должен быть 4,37 л.

5. Определите, какой объем 36,23%-ой хлороводородной кислоты с плотностью 1180 г/л надо взять для приготовления (путем разбавления водой) 0,25 л 2,42М раствора HCl.

$V''_{(p)} = ?$
$w''_{HCl} = 0{,}3623$
$\rho''_{(p)} = 1180$ г/л
$V'_{(p)} = 0{,}25$ л
$c_{HCl} = 2{,}42$ моль/л
$M_{HCl} = 36{,}5$ г/моль

В решении используются уравнения (29), (26), (28) и (2).

$$V''_{(p)} = \frac{m''_{(p)}}{\rho''_{(p)}} = \frac{m_{HCl}}{w''_{HCl} \rho''_{(p)}} = \frac{n_{HCl} M_{HCl}}{w''_{HCl} \rho''_{(p)}} = \frac{c_{HCl} V'_{(p)} M_{HCl}}{w''_{HCl} \rho''_{(p)}} = \frac{2{,}42 \cdot 0{,}25 \cdot 36{,}5}{0{,}3623 \cdot 1180} = 0{,}052 \text{ л}$$

Ответ. Объем исходного раствора должен быть 0,052 л.

6. Определите, какой объем воды надо добавить к 0,5 л 40%-го раствора NaOH с плотностью 1430 г/л для приготовления 10%-го раствора.

$V_{доб. H_2O} = ?$
$V''_{(p)} = 0{,}5$ л
$w''_{NaOH} = 0{,}4$
$\rho''_{(p)} = 1430$ г/л
$w''_{NaOH} = 0{,}1$
$\rho_{H_2O} = 1000$ г/л

В решении используются уравнения (29), (30) и (31).

$$V_{доб. H_2O} = \frac{m_{доб. H_2O}}{\rho_{H_2O}} = \frac{m'_{(p)} - m''_{(p)}}{\rho_{H_2O}} = \frac{[w''_{NaOH} m''_{(p)}/w'_{NaOH}] - m''_{(p)}}{\rho_{H_2O}} = \frac{m''_{(p)}(w''_{NaOH} - w'_{NaOH})}{w'_{NaOH} \rho_{H_2O}} = \frac{1430 \cdot 0{,}5(0{,}4 - 0{,}1)}{0{,}1 \cdot 1000} = 2{,}15 \text{ л}$$

Ответ. Для приготовления раствора NaOH надо добавить 2,15 л воды.

Задачи для самостоятельного решения

7.1. Раствор хлорида натрия с массой 215 г приготовлен из 47,5 г NaCl и воды. Определите массу растворителя и массовую долю растворенного вещества.

7.2. Определитс массу воды, в которой надо растворить 3,92 л хлороводорода (при н.у.), чтобы получить 5%-ую хлороводородную кислоту.

7.3. Рассчитайте массу воды, в которой надо растворить 100 г кристаллогидрата $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ для получения 10%-го раствора карбоната натрия. Найдите, сколько (по массе) содержится воды в 150 г этого кристаллогидрата.

7.4. Определите массы кристаллогидрата $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и воды, необходимые для приготовления 200 г 0,57М раствора $FeSO_4$ с плотностью 1079 г/л.

7.5. Определите массу нитрата калия, содержащуюся в 0,42 л его 0,25М раствора.

7.6. Определите массовую долю и молярную концентрацию сульфата аммония в водном растворе с плотностью 1048 г/л, если в 0,08 л этого раствора содержится 12,96 г растворенного вещества.

7.7. Рассчитайте молярную концентрацию сероводорода в растворе объемом 2,34 л, полученном растворением 3,87 л (н.у.) H_2S в воде.

7.8. Рассчитайте молярную концентрацию ортофосфорной кислоты H_3PO_4 в ее 12%-ом растворе с плотностью 1065 г/л.

7.9. Вычислите массовую долю азотной кислоты в ее 8,05М растворе с плотностью 1250 г/л.

7.10. Определите объем 12,2М раствора HNO_3, из которого можно получить (путем разбавления водой) 0,2 л 10%-го раствора с плотностью 1055 г/л.

7.11. Смешали 1,25 л 50%-го раствора азотной кислоты (плотность 1310 г/л) и 700 г воды. Определите массовую долю HNO_3 в полученном растворе.

7.12. Определите объем 92%-го раствора серной кислоты с плотностью 1824 г/л, необходимый для приготовления 1 л 0,5М H_2SO_4.

7.13. В 100 г воды растворено 66,6 г гидроксида калия. Плотность полученного раствора 1395 г/л. Определите массовую долю растворенного вещества и его молярную концентрацию.

7.14. К 0,75 л 95%-го раствора серной кислоты с плотностью 1830 г/л добавили 3 кг воды. Рассчитайте массовую долю H_2SO_4 в полученном растворе.

7.15. Вычислите массовую долю хлорной кислоты $HClO_4$ в 0,89М растворе с плотностью 1050 г/л.

7.16. Определите, какой объем 6М раствора гидроксида натрия можно получить (путем разбавления водой) из 3,5 л 43%-го раствора с плотностью 1460 г/л.

7.17. Рассчитайте массу кристаллогидрата $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, которую надо взять для приготовления 0,25 л 6%-го раствора $NiCl_2$ с плотностью 1058 г/л. Вычислите молярную концентрацию $NiCl_2$ в полученном растворе.

7.18. Рассчитайте объем 10%-го раствора некоторой соли (плотность 1015 г/л), приготовленного добавлением воды к 0,25 л 18%-го раствора (плотность 1176 г/л).

7.19. Определите, во сколько раз нужно разбавить водой 24%-ый раствор некоторой соли (плотность 1206 г/л), чтобы приготовить 2%-ый раствор (плотность 1013 г/л).

7.20. Рассчитайте объем воды, который надо добавить к 100 мл 20%-го раствора некоторой соли (плотность 1214 г/л) для приготовления 6%-го раствора.

7.21. Определите объем 16%-го раствора некоторой соли (плотность 1171 г/л), который после разбавления 250 мл воды становится 4%-ым раствором.

7.22. Рассчитайте объем 20%-го раствора гидроксида калия (плотность 1186 г/л), который надо разбавить водой для приготовления 0,25 л 1,06М раствора.

7.23. Определите, во сколько раз нужно разбавить водой 60%-ый раствор уксусной кислоты CH_3COOH (плотность 1064 г/л) для приготовления 1М раствора.

7.24. Смешали 0,1 л 1М раствора и 0,1 л 2М раствора серной кислоты. Определите молярную концентрацию и массовую долю H_2SO_4 в конечном растворе (плотность 1100 г/л).

7.25. Смешали 120 г 62%-го раствора и 90 г 18%-го раствора серной кислоты. Найдите массовую долю H_2SO_4 в конечном растворе.

7.26. Конечный раствор (см. задачу 7.25) упарили до массы 150 г. Рассчитайте массовую долю серной кислоты в полученном растворе.

РАЗДЕЛ 8

Типовые задачи

1. Определите водородный показатель pH 0,006М раствора сильной кислоты H_2SO_4 при 25 °C.

$pH = ?$	В решении используется уравнение (37).
$H_2SO_4 = B$	$H_2SO_4 = 2H^+ + SO_4^{2-}$, $pH < 7$
$c_B = 0{,}006$ моль/л	$pH = -\lg[H^+] = -\lg(2c_B) =$
$[H^+] = 2c_B$	$= -\lg(2 \cdot 0{,}006) = 1{,}92$

Ответ. В 0,006М растворе H_2SO_4 $pH = 1{,}92$.

2. Определите водородный показатель pH в 0,012М растворе сильного основания $Ba(OH)_2$ при 25 °C.

$pH = ?$	В решении используется уравнение (38).
$Ba(OH)_2 = B$	$Ba(OH)_2 = Ba^{2+} + 2OH^-$, $pH > 7$
$c_B = 0{,}012$ моль/л	$pH = 14 - pOH = 14 + \lg[OH^-] =$
$[OH^-] = 2c_B$	$= 14 + \lg(2c_B) = 14 + \lg(2 \cdot 0{,}012) = 12{,}38$

Ответ. В 0,012М растворе $Ba(OH)_2$ $pH = 12{,}38$.

3. Степень диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH в 0,074М растворе равна 1,6%. Рассчитайте pH этого раствора.

$pH = ?$	В решении используется уравнение (39).
$CH_3COOH = B$	$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$, $pH < 7$
$c_B = 0{,}074$ моль/л	$pH = -\lg[H^+] = -\lg(\alpha_B c_B) =$
$\alpha_B = 0{,}016$	$= -\lg(0{,}016 \cdot 0{,}074) = 2{,}93$

Ответ. В данном растворе $pH = 2{,}93$.

4. Рассчитайте степень диссоциации гидрата аммиака $NH_3 \times$ $\times H_2O$ в 0,002М растворе с pH = 10,27 при 25 °С.

$\alpha = ?$	В решении используется уравнение (40).
$NH_3 \cdot H_2O = B$	$NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$, pH > 7
$c_B = 0{,}002$ моль/л	$pH = 14 + \lg(\alpha c_B)$, отсюда
pH = 10,27	$\alpha = 10^{pH - 14}/c_B = 10^{10,27 - 14}/0{,}002 =$
	$= 0{,}0931$ (9,31%).

Ответ. Степень диссоциации гидрата аммиака равна 9,31%.

Задачи для самостоятельного решения

8.1. Определите количество катионов и анионов соли, образующихся при электролитической диссоциации 0,25 моль ортофосфата калия.

8.2. В воде растворили 11,7 г хлорида кальция. Рассчитайте массу катионов и массу анионов соли, находящихся в растворе.

8.3. Степень диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH в 0,1М растворе равна 1,3%. Рассчитайте количество и массу катионов кислоты, содержащихся в 0,25 л этого раствора.

8.4. Определите при 25 °С pH: а) 0,0025М раствора азотной кислоты; б) 0,04М раствора гидроксида натрия.

8.5. Рассчитайте при 25 °С pH 0,005М раствора уксусной кислоты, если ее степень диссоциации равна 6,1%.

8.6. Определите при 25 °С pH 0,0125М раствора гидрата аммиака $NH_3 \cdot H_2O$, если его степень диссоциации в этом растворе равна 0,038.

8.7. Рассчитайте количества и массы катионов и анионов:

а) из которых образовалось 0.05 моль ортофосфата кальция при взаимодействии хлорида кальция с ортофосфатом натрия в водном растворе; б) получающиеся при электролитической диссоциации хлорноватистой кислоты в ее 0,01М растворе, если степень диссоциации HClO равна $1{,}72 \cdot 10^{-3}$, а объем раствора 0,25 л.

8.8. Определите при 25 °С pH: а) 0,0082М раствора серной кислоты; б) 0.00045М раствора гидроксида бария, считая их диссоциацию полной.

8.9. Определите при 25 °С pH: а) 0,075М циановодородной кислоты со степенью диссоциации HCN, равной $8{,}1 \cdot 10^{-3}$%; б) 0,067М раствора гидрата аммиака $NH_3 \cdot H_2O$ со степенью диссоциации 0,016.

8.10. Масса катионов водорода в 0,5 л 0,1М раствора кислоты НА равна 0,001 г. Рассчитайте степень диссоциации кислоты.

8.11. Определите массовую долю гидроксида натрия и pH в 0,095М растворе с плотностью 1,002 г/мл.

8.12. Определите степень диссоциации кислоты НА в 0,01М растворе с pH 3,38.

8.13. Рассчитайте аналитическую концентрацию кислоты НА в растворе с pH = 2,43, если в процессе диссоциации не участвует 95% молекул НА.

8.14. Рассчитайте pH раствора объемом 2,5 л, если в нем содержится одновременно: а) 0,0082 моль HNO_3 и 0,0015 моль H_2SO_4; б) 0,0032 моль KOH и 0,0083 моль $Ba(OH)_2$.

8.15. Рассчитайте при 25 °С:

а) аналитическую концентрацию c_{H_2O} в чистой воде, используя уточненные значения ее плотности (997,044 г/л) и молярной массы (18,02 г/моль); б) степень диссоциации воды; в) массовую долю диссоциирующей воды; г) число молекул H_2O, подвергающихся диссоциации в 10 мл воды.

ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1.1. 176; 2,38; 355; 333,8; 163,2 г. **1.2.** 0,2; 19,5; 2,3; 0,85; 0,01 моль. **1.3.** $7,5 \cdot 10^{23}$; $2,4 \cdot 10^{25}$; $7,9 \cdot 10^{24}$; $4,2 \cdot 10^{25}$; $3,3 \cdot 10^{22}$ молекул. **1.4.** $2,7 \cdot 10^{-22}$; $7,3 \cdot 10^{-23}$; $2,8 \cdot 10^{-23}$; $1,6 \cdot 10^{-22}$; $3 \cdot 10^{-23}$; $4,2 \cdot 10^{-22}$ г. **1.5.** Разное, $1,9 \cdot 10^{22}$ (O_2), $3 \cdot 10^{23}$ (H_2), $1,4 \cdot 10^{22}$ (CO_2). **1.6.** а) 0,55 моль, 1,6 г, $5,3 \cdot 10^{-23}$ г, б) 0,01 моль, 0,17 г, $2,8 \cdot 10^{-23}$ г, в) 0,66 моль, 29,2 г, $7,3 \cdot 10^{-23}$ г, г) 2 моль, 5,6 г; $4,7 \cdot 10^{-23}$ г. **1.7.** а) 0,05 моль, $3 \cdot 10^{22}$ молекул, б) 0,49 моль, $3 \cdot 10^{23}$ молекул. **1.8.** 1690 г, $3,1 \cdot 10^{24}$ молекул. **1.9.** 0,0114 г, $9,64 \cdot 10^{19}$ атомов Р, $2,41 \cdot 10^{20}$ атомов О. **1.10.** 0,001 моль, 0,058 г, $9,6 \cdot 10^{-23}$ г. **1.11.** $1,5 \cdot 10^{23}$ атомов О, $1,05 \cdot 10^{23}$ атомов Н.

2.1. 100,8; 71,7; 33,6; 16,8; 50,4 л. **2.2.** 56; 2,24; 44,8 л. **2.3.** $2,69 \times \times 10^{19}$молекул. **2.4.** 37,2 л, 117,9 г. **2.5.** 89,3 л. **2.6.** 63,4 г. **2.7.** 0,125 моль, 4,25 г H_2; 0,375 моль, 16,5 г CO_2. **2.8.** 6,4 л СО, 23,6 л CO_2. **2.9.** 15, 22, 17 (H_2); 1,034; 1,517; 1,172 (воздух); 1,34; 1,96; 1,52 г. **2.10.** 80 г/моль, 40 (H_2), 2,76 (воздух). **2.11.** а) 0,273 (С), б) 0,059 (Н), в) 0,36 (Са). **2.12.** а) 57,66% (Cu), 36,04% (O), 5,41% (C), 0,9% (H), б) 12,04% (Na), 11,52% (B), 71,2% (O), 5,24 (H), в) 5,96% (Al), 3,09% (N), 6,18% (H), 14,13% (S), 70,64% (O). **2.13.** а) SO_2, б) NH_3, в) NO_2. **2.14.** 34,6% (Al), 61,5% (O), 3,9 (H), 0,654 (Al_2O_3), 0,346 (H_2O). **2.15.** $(Na_2O)_2(SiO_2)_1$, или Na_4SiO_4. **2.16.** $(C_2H_4Cl)_2$, или $C_4H_8Cl_2$. **2.17.** $(CN)_2$, или C_2N_2. **2.18.** P_4. **2.19.** S_8.

3.1. 0,1 моль; 2,24 л. **3.2.** 150 мл. **3.3.** 52 г; 22,4 л. **3.4.** 20 г; 2,8 л. **3.5.** 0,68 моль; 7,6 л. **3.6.** 24,7 л. **3.7.** В избытке O_2; 0,096 моль; 19,88 г. **3.8.** 0,83 (83%); 4,13 л. **3.9.** 0,92 (92%); 0,17 моль. **3.10.** 1,5%. **3.11.** 0,92. **3.12.** 92%; 1,375 моль; 30,8 л. **3.13.** 75 г. **3.14.** 0.66 л. **3.15.** P_4; 1,25 моль; 155 г.

4.1. $8,5 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с). **4.2.** $2,2 \cdot 10^{-3}$ $с^{-1}$. **4.3.** В 8 раз. **4.4.** Уменьшится в 5 раз.

7.1. 167,5 г, 22%. **7.2.** 121,4 г. **7.3.** 27,06 г, 94,4 г. **7.4.** 29,37 г, 170,63 г. **7.5.** 10,6 г. **7.6.** 16%, 1,23 моль/л. **7.7.** 0,074 моль/л. **7.8.** 1,3 моль/л. **7.9.** 41%. **7.10.** 27,5 мл. **7.11.** 35%. **7.12.** 29,2 мл. **7.13.** 40%, 10 моль/л. **7.14.** 29,8%. **7.15.** 8,5%. **7.16.** 9,16 л. **7.17.** 29,05 г, 0,49 моль/л. **7.18.** 483 мл. **7.19.** 14,29 (раз.). **7.20.** 283 мл. **7.21.** 71 мл. **7.22.** 63 мл. **7.23.** 10,64 (раз.). **7.24.** 1,5 моль/л, 13,4%. **7.25.** 43,1%. **7.26.** 60,4%.

8.1. 0,75 моль K^+, 0,25 моль PO_4^{3-}. **8.2.** 4,22 г Ca^{2+}, 7,48 г Cl^-. **8.3.** $3,25 \cdot 10^{-4}$ моль H^+, $3,25 \cdot 10^{-4}$ г H^+. **8.4.** а) 2,6; б) 12,6. **8.5.** 3,52. **8.6.** 10,68. **8.7.** а) 0,15 моль, 6 г Ca^{2+}; 0,1 моль, 9,5 г PO_4^{3-}, б) $4,3 \cdot 10^{-6}$ моль, $4,3 \cdot 10^{-6}$ г H^+; $4,3 \cdot 10^{-6}$ моль; $2,2 \cdot 10^{-4}$ г ClO^-. **8.8.** а) 1,79, б) 10,95. **8.9.** а) 5,22; б) 11,03. **8.10.** 2%. **8.11.** 0,38%, 12.98. **8.12.** 4,2%. **8.13.** 0,074 моль/л. **8.14.** а) 2,61, б) 11,90. **8.15.** а) 55,33 моль/л, б) и в) $1,81 \cdot 10^{-7}$%, г) $6 \cdot 10^{14}$.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Названия, символы и относительные атомные массы (A_r) некоторых элементов

Элемент		A_r	Элемент		A_r
Название	Символ		Название	Символ	
Азот	N	14	Медь	Cu	64
Алюминий	Al	27	Мышьяк	As	75
Барий	Ba	137	Натрий	Na	23
Бериллий	Be	9	Никель	Ni	59
Бор	B	11	Олово	Sn	119
Бром	Br	80	Платина	Pt	195
Висмут	Bi	209	Ртуть	Hg	201
Водород	H	1	Свинец	Pb	207
Галлий	Ga	70	Селен	Se	79
Германий	Ge	73	Сера	S	32
Железо	Fe	56	Серебро	Ag	108
Золото	Au	197	Скандий	Sc	45
Иод	I	127	Стронций	Sr	88
Кадмий	Cd	112	Сурьма	Sb	122
Калий	K	39	Теллур	Te	128
Кальций	Ca	40	Торий	Th	232
Кислород	O	16	Углерод	C	12
Кобальт	Co	59	Уран	U	238
Кремний	Si	28	Фосфор	P	31
Лантан	La	139	Фтор	F	19
Литий	Li	7	Хлор	Cl	35,5
Магний	Mg	24	Хром	Cr	52
Марганец	Mn	55	Цинк	Zn	65

2. Электроотрицательность элементов

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
H						
2,10						
Li	Be	B	C	N	O	F
0,97	1,47	2,01	2,50	3,07	3,50	4,10
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
1,01	1,23	1,47	2,25	2,32	2,60	2,83
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0,91	1,04	1,82	2,02	2,10	2,48	2,74
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
0,89	0,99	1,49	1,72	1,82	2,01	2,21
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At
0,86	0,97	1,44	1,55	1,67	1,76	1,90

3. Растворимость веществ в воде при комнатной температуре

Ионы	Br^-	CH_3COO^-	CO_3^{2-}	Cl^-	F^-	I^-	NO_3^-	OH^-	PO_4^{3-}	S^{2-}	SO_4^{2-}
Ag^+	Н	М	Н	Н	Р	Н	Р	–	Н	Н	М
Al^{3+}	*Р	+	–	*Р	М	*Р	*Р	Н	Н	+	*Р
Ba^{2+}	Р	Р*	Н	Р	М	Р	Р	Р	Н	Р*	Н
Ca^{2+}	Р	Р*	Н	Р	Н	Р	Р	М	Н	Р*	М
Cd^{2+}	*Р	*Р*	Н	*Р	*Р*	*Р	*Р	Н	Н	Н	*Р
Cr^{3+}	*Р	+	–	*Р	М	Н	*Р	Н	Н	Н	*Р
Cu^{2+}	*Р	*Р*	Н	*Р	*Р*	–	*Р	Н	Н	Н	*Р
Fe^{2+}	*Р	*Р*	Н	*Р	М	*Р	*Р	Н	Н	Н	*Р
Fe^{3+}	*Р	–	–	*Р	Н	–	*Р	Н	Н	–	*Р
H^+	Р	∞	М	Р	Р	Р	∞	∞	Р	М	∞
Hg^{2+}	М	*Р*	–	*Р	+	Н	+	–	Н	Н	+
K^+	Р	Р*	Р*	Р	Р*	Р	Р	Р	Р*	Р*	Р
Li^+	Р	Р*	Р*	Р	Н	Р	Р	Р	М	Р*	Р
Mg^{2+}	Р	Р*	М	Р	М	Р	Р	Н	Н	Н	Р
NH_4^+	*Р	*Р*	*Р*	*Р	*Р*	*Р	*Р	Р	*Р*	–	*Р
Na^+	Р	Р*	Р*	Р	Р*	Р	Р	Р	Р*	Р*	Р
Pb^{2+}	М	*Р*	Н	М	М	М	*Р	Н	Н	Н	Н
Zn^{2+}	*Р	*Р*	Н	*Р	М	*Р	*Р	Н	Н	Н	*Р

Обозначения: Р — хорошо растворимый; М – малорастворимый; Н – практически нерастворимый: ∞ — неограниченно растворимый; (+) – полностью реагирует с водой: (–) – не существует; *Р – гидролизуется по катиону; Р* – гидролизуется по аниону.

4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Стрелка отвечает уменьшению восстановительной способности атомов металлов или увеличению окислительной способности их катионов в водном растворе (кислотная среда).

Li Rb K Cs Ba Sr Na Mg Be Al Mn Cr Zn →

Li^+ Rb^+ K^+ Cs^+ Ba^{2+} Sr^{2+} Na^+ Mg^{2+} Be^{2+} Al^{3+} Mn^{2+} Cr^{2+} Zn^{2+}

Fe Cd Co Ni Sn Pb H_2 Bi Cu Ag Hg Pt Au →

Fe^{2+} Cd^{2+} Co^{2+} Ni^{2+} Sn^{2+} Pb^{2+} H^+ Bi^{3+} Cu^{2+} Ag^+ Hg^{2+} Pt^{2+} Au^+

5. Дата и приоритет открытия химических элементов

Элемент	Год открытия	Автор(ы) открытия
Ag	*	—
Al	1825	Х. Эрстед (Дания)
Ar	1894	Д. Рэлей, У. Рамзай (Англия)
As	*	—
At	1940	Э. Сегре, Д. Корсон, К. Макензи (США)
Au	*	—
B	1808	Л. Гей-Люссак, Л. Тенар (Франция)
Ba	1774	К. Шееле (Швеция)
Be	1798	Л. Воклен (Франция)
Bi	*	—
Br	1826	А. Балар (Франция)
C	*	—
Ca	1808	Г. Дэви (Англия)
Cd	1817	Ф. Штромейер (Германия)
Cl	1774	К. Шееле (Швеция)
Co	1735	Г. Брандт (Швеция)
Cr	1797	Л. Воклен (Франция)
Cs	1861	Р. Бунзен, Г. Кирхгоф (Германия)
Cu	*	—
F	1771	К. Шееле (Швеция)
Fe	*	—
Fr	1939	М. Перей (Франция)
Ga	1875	Ф. Лекок де Буабодран (Франция)
Ge	1886	К. Винклер (Германия)
H	1766	Г. Кавендиш (Англия)
He	1868	Ж. Жансен (Франция), Н. Локьер, Э. Франкланд (Англия)
Hg	*	—
I	1811	Б. Куртуа (Франция)

Элемент	Год открытия	Автор(ы) открытия
In	1863	Ф. Райх, И. Рихтер (Германия)
K	1807	Г. Дэви (Англия)
Kr	1898	У. Рамзай, М. Траверс (Англия)
Li	1817	А. Арведсон (Швеция)
Mg	1808	Г. Дэви (Англия)
Mn	1774	Ю. Ган (Швеция)
N	1772	Д. Резерфорд (Англия)
Na	1807	Г. Дэви (Англия)
Ne	1898	У. Рамзай, М. Траверс (Англия)
Ni	1751	А. Кронстедт (Швеция)
O	1771–1774	К. Шееле (Швеция), Д. Пристли (Англия)
P	1669	Х. Бранд (Германия)
Pb	*	—
Po	1898	М. Склодовская-Кюри, П. Кюри (Франция)
Pt	*	—
Ra	1898	М. Склодовская-Кюри, П. Кюри (Франция)
Rb	1861	Р. Бунзен, Г. Кирхгоф (Германия)
Rn	1900	Э. Дорн (Германия)
Ru	1844	К. К. Клаус (Россия)
S	*	—
Sb	*	—
Se	1817	Й. Берцелиус (Швеция)
Si	1823	Й. Берцелиус (Швеция)
Sn	*	—
Sr	1787	А. Крофорд, В. Крукшенк (Англия)
Te	1782	Ф. Мюллер фон Рейхенштейн (Венгрия)
Th	1828	Й. Берцелиус (Швеция)
Ti	1790	У. Грегор (Англия)
Tl	1861	У. Крукс (Англия)
U	1789	М. Клапрот (Германия)
V	1830	Н. Сефстрём (Швеция)
W	1781	К. Шееле (Швеция)
Xe	1898	У. Рамзай, М. Траверс (Англия)
Zn	*	—

* Элемент в свободном виде, его сплавы или соединения известны с древних времен или со средних веков.

6. Физико-химические величины и единицы СИ

Величина	Единица СИ
Атомная масса (относительная) A_r	атомная единица массы, а.е.м.
Время τ	секунда, с
Давление p	паскаль, Па
Длина l	метр, м
Количество вещества n	моль
Количество теплоты Q	джоуль, Дж
Масса m	килограмм, кг
Массовая доля w	—
Молекулярная масса (относительная) M_r	атомная единица массы, а.е.м.
Молярная концентрация c	моль на кубический метр, моль/м^3
Молярная масса M	килограмм на моль, кг/моль
Молярный объем V_M	кубический метр на моль, м^3/моль
Объем V	кубический метр, м^3
Плотность ρ	килограмм на кубический метр, кг/м^3
Плотность (относительная) $d(D)$	—
Температура термодинамическая T	кельвин, К
Температура Цельсия t	градус Цельсия, °C
Тепловой эффект химической реакции Q	джоуль, Дж
Теплота, см. Количество теплоты	
Электрический заряд (относительный) $\nu\pm$ $(q\pm, \delta\pm)$	элементарный электрический заряд, э.э.з.
Энергия E	джоуль, Дж

7. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ЕДИНИЦАМИ ВЕЛИЧИН

Приведены соотношения между единицами СИ и внесистемными единицами, в том числе и устаревшими (*уст.*)
Единицы времени:

1 мин (минута) = 60 с

1 ч (час) = 3600 с

1 сут (сутки, день) = $8{,}64 \cdot 10^4$ с

1 год = 365,242 сут = $3{,}1557 \cdot 10^7$ с

Единицы давления:

1 атм (физическая атмосфера) = $1{,}01325 \cdot 10^5$ Па (точно)

1 мм рт. ст. (миллиметр ртутного столба, *уст.*) = = 133,322 Па

Единицы длины:

1 мк (микрон, *уст.*) = $1 \cdot 10^{-6}$ м

1 Å (ангстрем, *уст.*) = $1 \cdot 10^{-10}$ м

Единицы массы:

1 т (тонна) = 1000 кг

Единицы объема:

1 л (литр) = $1 \cdot 10^{-3}$ $м^3$

Единицы энергии:

1 эВ (электронвольт) ≈ $1{,}60219 \cdot 10^{-19}$ Дж

1 кал (термохимическая калория, *уст.*) =
= 4,184 Дж (точно)

8. ПРИСТАВКИ ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ КРАТНЫХ И ДОЛЬНЫХ ЕДИНИЦ

Приведены приставки и их множители:

Кило, к – 10^3	Санти, с – 10^{-2}	Нано, н – 10^{-9}
Деци, д – 10^{-1}	Милли, м – 10^{-3}	Пико, п – 10^{-12}

9. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Атомная единица массы, а. е. м.	$m_u \approx 1{,}6605402 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса покоя электрона	$m_e = 9{,}1093897 \cdot 10^{-31}$ кг
Масса покоя протона	$m_p = 1{,}6726231 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса покоя нейтрона	$m_n = 1{,}6749286 \cdot 10^{-27}$ кг
Элементарный электрический заряд	$e = 1{,}60217733 \cdot 10^{-19}$ Кл
Радиус атомной орбитали 1*s* (радиус Бора)	$a_0 = 5{,}2917706 \cdot 10^{-11}$ м
Масса атома изотопа ^1H	$1{,}673559 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса атома изотопа ^2H (D)	$3{,}344548 \cdot 10^{-27}$ кг
Постоянная Авогадро	$N_A = 6{,}0221367 \cdot 10^{23}$ $моль^{-1}$
Число Авогадро	$\approx 6{,}02 \cdot 10^{23}$ (формульных единиц)
Нормальные (физические) условия:	
давление	$p_0 = 1{,}01325 \cdot 10^5$ Па = 1 атм
температура	$T_0 = 273{,}15$ K (точно), или 0 °C
Молярный объем идеального газа при н. у.	$V_M = 2{,}241108 \cdot 10^{-2}$ $м^3$/моль ≈ ≈ 22,4 л/моль

Научно-популярное издание

Лидин Ростислав Александрович
Молочко Вадим Александрович

ХИМИЯ ДЛЯ АБИТУРИЕНТОВ

От средней школы к вузу

Редактор *Г.И. Белан*
Художественный редактор *К.К. Федоров*
Технические редакторы *В.В. Лебедева, Е.Н. Крумштейн*
Корректоры *Л.В. Лазуткина, М.А. Ивлиева*

ИБ № 2737

Сдано в набор 28.07.92. Подписано в печать 28.10.93.
Формат 84×108 1/32. Бумага офс. № 2. Гарнитура Таймс.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 13,44. Усл. кр.-отт. 13,65.
Уч.-изд. л. 14,34. Тираж 50000 экз. (допечатка)
Заказ 1945. С. 53.

Ордена "Знак Почета" издательство "Химия"
107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2

Можайский полиграфкомбинат
Министерства печати и информации
Российской Федерации
143200, Можайск, ул. Мира, 93

Химия для абитуриентов

От средней школы к вузу

Как лучше подготовиться
к вступительному экзамену
по химии?

Какие вопросы
наиболее часто задают
на экзамене?

Как легче справиться
с типовыми задачами
и задачами
для самостоятельного решения?

На все эти
и многие другие вопросы
отвечает данная книга.



МОСКВА „ХИМИЯ"